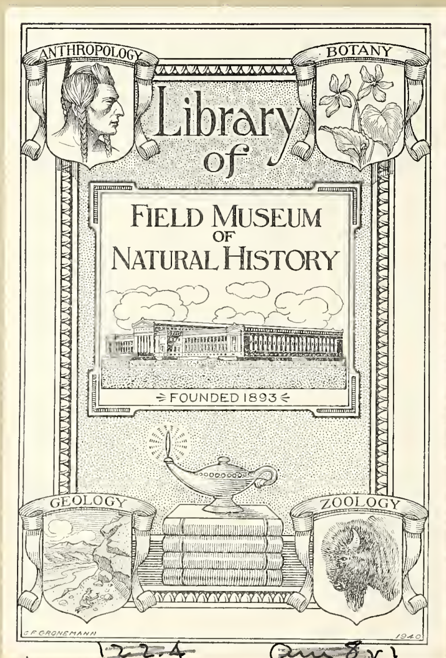

THE FIELD MUSEUM LIBRARY
3 5711 00073 7560


ANTHROPOLOGY
BOTANY
Library of
FIELD MUSEUM OF NATURAL HISTORY
FOUNDED 1893
GEOLOGY
ZOOLOGY
C F GRONEMANN
1940

KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

— VAN 28 JANUARI — TOT 30 DECEMBER 1922

DEEL XXXI

UITGAVE DER
KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM
1923

INHOUD.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 28 JANUARI 1922.

DEEL XXXI.

N°. 1.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.
Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Kennisgeving van de Heeren K. MARTIN, J. CARDINAAL, P. ZEEMAN, J. BOËSEKEN en H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Een bij renvooi van Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen d.d. 30 December 1921, N°. 6060, Afd. K. W. met verzoek om advies aan de Afdeeling doorgezonden schrijven van zijn ambtgenoot van Buitenlandsche Zaken d.d. 23 December 1921, N°. 26090, Afd. D. E. Z., waarin deze, ten verzoeke van het Oostenrijksche Gezantschap te 's-Gravenhage, de aan-

dacht van den Minister van O. K. en W. vestigt op mededeelingen, vervat in een in afschrift overgelegd schrijven van het Ministerie van Buitenlandsche Zaken te Weenen, d.d. 5 December 1921, betrekking hebbende op de uitgave van berekeningstabellen door het „Bundesvermessungsamt”.

Op voorstel van den Voorzitter zullen deze stukken worden gesteld in handen van den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, aan wien, niet ter vergadering aanwezig zijnde, het verzoek zal worden overgebracht om de Afdeeling omtrent deze aangelegenheid te praeadviseeren.

3°. Een bij renvooi van denzelfden Minister d.d. 13 Januari 1922, N°. 221, Afd. K. W. met verzoek om bericht en raad aan de Afdeeling doorgezonden schrijven van den Minister van Buitenlandsche Zaken d.d. 9 Januari 1922, Afd. D. E. Z., N°. 173, waarbij wordt overgelegd copie van een schrijven van den Belgischen Gezant d.d. 31 December 1921, houdende uitnoodiging aan de Nederlandsche Regeering en aan die van Ned. Indië om zich te doen vertegenwoordigen bij het XIII[e] Internationaal Congres van geologen, dat van 10—19 Augustus a.s. te Brussel zal bijeenkomen. De Minister van Buitenlandsche Zaken zal gaarne van zijn ambtgenoot van O. K. en W. vernemen wat, voor zooverre het diens Departement betreft, op de uitnoodiging te antwoorden zal zijn.

De Voorzitter stelt deze stukken in handen van de leden der Afdeeling, de Heeren EUG. DUBOIS en K. MARTIN, met verzoek om prae-advies.

Aan den Heer MARTIN, niet ter vergadering aanwezig, zal hiervan kennis gegeven worden.

4°. Een gedrukt programma van het onder 3°. genoemde geologencongres, ingezonden door het uitvoerend Comité (Geolog. Dienst van België), wordt ter visie gelegd voor de belangstellende leden der Afdeeling.

5°. Een circulaire van den Raad van Administratie van de „*Association des Ingénieurs électriciens sortis de l'Institut électrotechnique Montefiore*” te Luik, waarin wordt medegedeeld dat deze instelling in 1923 weer een internationalen prijskamp zal houden, welks voorwaarden tot deelneming worden bekend gemaakt in een bijgevoegd programma.

Wordt ter visie voor de leden der Afdeeling gelegd.

6°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen d.d. 14 Januari 1922, N°. 252, Afd. K. en W. met bericht dat worden goedgekeurd de bij schrijven der Afdeeling van 28 December 1921, N°. 73 aan Zijne Exc. gezonden

concept-statuten voor het Nederlandsche „*Fellowship*" van het „*Ramsay Memorial Fund*".

Op een vraag van den Heer P. VAN ROMBURGH doet de Voorzitter toezegging dat deze statuten zullen worden opgenomen in het gedrukte verslag dezer vergadering en dat een 100-tal afdrukken daarvan ter beschikking gesteld zullen worden van de Commissie uit de Afdeeling, die deze statuten concipieerde.

7°. Een bij renvooi van denzelfden Minister d.d. 21 Januari 1922, N°. 402, Afd. K. W. aan de Afdeeling met verzoek om bericht en raad doorgezonden request van het bestuur van de Nederlandsche astronomenclub, waarin de Minister wordt verzocht haar voorstel tot aansluiting van Nederland bij de „*Union astronomique internationale*" in gunstige overweging te willen nemen en haar vereeniging als „*comité national*" (Art. 3 van de statuten van den „*Conseil international des Recherches*") aan te wijzen. Dit art. opent ook de mogelijkheid dat de Ned. astronomenclub, tot welke alle werkende Nederlandsche astronomen zijn toegetreden, als „*Institution nationale*" zelf het initiatief tot aansluiting neemt. Mocht de Regeering aan deze regeling de voorkeur geven, dan verzoekt de club haar een jaarlijksche subsidie te verleenen ten einde de „*cotisation annuelle*" van 3000 francs te kunnen voldoen, waartoe thans een bedrag van *f* 750.— wordt vereischt. Een exemplaar van de gedrukte statuten van de „*Union astronomique internationale*" wordt bij het request overgelegd.

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten dat de Minister, namens de Afdeeling, die gunstig gestemd is voor inwilliging van het verzoek, in dien zin zal geadviseerd worden.

8°. Een schrijven van het lid der Afdeeling, den Heer H. HAGA, waarin hij kennis geeft dat hij den 24 Januari j.l. den 70-jarigen leeftijd heeft bereikt en mitsdien moet overgaan tot de rustende leden.

Aangenomen voor kennisgeving.

9°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Koloniën d.d. 24 Januari 1922, 7e Afd. N°. 56, met bericht dat het bij schrijven der Afdeeling van 28 December 1921, N°. 71 door haar ondersteunde verzoek van de Ned. Indische sterrekundige Vereeniging om een subsidie van *f* 10000.— in verband met een voorgenomen Duitsch-Nederlandsche expeditie naar Java ter voorbereiding van daar uit van de waarneming der zoneclips op 22 September 1922, moet worden afgewezen, vermits alle eenigszins te vermijden uitgaven met het oog op den finantieelen toestand van Ned. Indië afgewezen moeten worden. Zijne Exc. zal evenwel den Gouverneur-Generaal uitnoodigen om voor 't overige zooveel mogelijk steun te verleenen aan de expeditie.

Aangenomen voor kennisgeving.

Aan den Heer Bosscha, den Voorzitter der Vereeniging, zal hiervan bericht gezonden worden.

10°. Een schrijven van het lid der Afdeeling, den Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen, d.d. 27 Januari 1922, waarin hij aan de Afdeeling het verzoek doet, namens de Commissie, welke in de September-vergadering rapport uitbracht over de vraag wat het gevoelen der Afdeeling is over de voorstellen omtrent eventueele veranderingen in de strepenverdeelingen van de naar Parijs gezonden Nederlandsche standaardmeters, om aan dit rapport enkele opmerkingen toe te voegen, welke de intusschen nog verstrekte gegevens thans mogelijk maken te doen en deze opmerkingen, in den vorm van een schrijven, namens de Afdeeling, als aanvulling van het ingezonden rapport aan den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel mede te deelen.

Aan dit verzoek zal worden gevolg gegeven.

Statuten voor het Nederlandsche „Fellowship" van het „Ramsay Memorial Fund" (Goedgekeurd door Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen volgens missive van 14 Januari 1922 N°. 252 Afd. K.W.

1. De Candidaat moet zijn Nederlandsch onderdaan.

2. De Candidaat moet den graad van doctor of doctorandus (met als hoofdvak chemie bij het doctoraal examen) in de Wis- en Natuurkunde aan een Nederlandsche Universiteit of Hoogeschool hebben behaald, dan wel den titel van Scheikundig Ingenieur, of anders ten genoege van onderstaande Commissie aantoonen, dat hij de bekwaamheid bezit noodig om in aanmerking te komen voor het Fellowship.

3. Eene Commissie zal worden ingesteld om, telkens wanneer dit noodig is Candidaten op te roepen, hunne aanspraken te beoordeelen en een voordracht op te maken.

Deze Commissie bestaat uit 6 leden, die benoemd worden door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen.

Zij deelt, door tusschenkomst van het Bestuur der Akademie, den naam van den door haar gekozen Candidaat met zijne qualificaties mede aan Zijne Exc. den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen, die hare aanbeveling dan aan de Trustees der R.M.F.F. door bemiddeling van H.M. Gezant van het hof van St. James doet overbrengen.

4. De duur van het Fellowship is als regel twee jaar.

Natuurkunde. — P. EHRENFEST en G. BREIT: *„Een opmerkelijk geval van quantiseering"*.

§ 1. Men kan eenvoudige mechanische systemen aangeven, bij welke de formeele toepassing van de quantenregels op weliswaar geheel bepaalde, maar onaannemelijk schijnende wijze de „stationaire" bewegingen vastlegt. BOHR's correspondentie-principe[1]) levert een essentieel nieuw gezichtspunt op voor de behandeling van deze gevallen, en zal vermoedelijk medehelpen, ze volledig bevredigend op te helderen. Het is voldoende een voorbeeld te bespreken, dat zoo is uitgekozen, dat men het met geheel elementaire berekeningen kan behandelen[2]).

§ 2. Een onvervormbare electrische dipool met het traagheidsmoment I roteert in het X—Y-vlak om zijn middelpunt, terwijl er geen krachten op werken. Slechts is er door een geschikte kinematische inrichting voor gezorgd, dat de roteerende dipool elastisch teruggestooten wordt, zoodra de hoek φ, die zij met de X-as maakt, de grenzen van het interval

$$-f \, . \, 2\pi \leq \varphi \leq +f \, . \, 2\pi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wil overschrijden, waarbij f een *groot* — in 't algemeen een irrationaal — getal is. Geeft men nu aan de dipool de hoeksnelheid ω, dus het moment van hoeveelheid van beweging $p = I\omega$, dan beweegt zij zich periodiek met de *periode*

$$T = 4f \, . \, \frac{2\pi}{\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

daar zij afwisselend $2f$ maal rechtsom en $2f$ maal linksom roteerend het interval (1) doorloopt. Bij deze beweging bemerkt men tegelijk de $4f$ maal kleinere *„quasiperiode"*

---

1) N. BOHR, Quantum theory of line-spectra I, II Kopenhagen 1918 H. KRAMERS, Intensities of spectral lines. Kopenhagen 1919.

2) Een voorbeeld iets verschillend van het hier behandelde [nm. een onvervormbare dipool draaibaar opgehangen aan een draad, die zeer gemakkelijk is te verwringen] heeft een van ons reeds in 1912 EINSTEIN ter beoordeeling voorgelegd, in verband met de quantiseering der rotatie van H_2 moleculen [zie P. EHRENFEST, Verh. d. deutschen phys. Ges. **15** (1913) 451], maar de in § 3 besproken moeilijkheid was met de toenmalige hulpmiddelen niet op te lossen.

$$\Theta = \frac{2\pi}{\omega} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

die beantwoordt aan een enkele omwenteling van de dipool ten bedrage van 2π[1]). De projectie van het dipool moment bv. op de X-as toont daarbij het volgende verloop (het „groote” getal f is uit zuinigheid ongeveer 2 genomen).

§ 3. De quantiseeringsregel is voor ons systeem met een vrijheidsgraad φ en de periode T eenvoudig

$$\int p dq = nh \qquad (n = 0, 1, 2 \ldots) \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

waarbij men de integraal over de volle periode T moet nemen. Dit geeft in ons geval ondubbelzinnig

$$4f \,.\, 2\pi p = nh \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

of

$$p = n \frac{h}{8f\pi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Wanneer dus het systeem kinematisch zoo is begrensd, dat f buitengewoon groot is, dan zullen de verschillende waarden voor p (dus ook voor de energie) buitengewoon dicht op elkaar volgen.

§ 4. Dit resultaat schijnt onaannemelijk te zijn. Want in het grensgeval $f = \infty$, d.i. bij volkomen ongestoorde rotatie van de dipool, geeft de regel (4) evenzoo ondubbelzinnig

$$p = m \frac{h}{2\pi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

in overeenstemming met de omstandigheid, dat hier de periode θ is. Het moet toch als onaannemelijk worden beschouwd, dat aan den eenen kant bij onbegrensd toenemende f de niveaus voor p onbegrensd tot elkaar naderen, volgens formule (6), en zij aan den anderen kant voor $f = \infty$ zelf den grooten afstand moeten hebben, die vgl. 7 aangeeft.

---

[1]) Dat hier bij een beweging van *een* graad van vrijheid zoo te zeggen twee frequenties elkaar den invloed op de quantiseering betwisten moet niet worden verwisseld met het geval van twee perioden bij twee graden van vrijheid.

§ 5. Het correspondentie principe van BOHR levert nu een geheel nieuw gezichtspunt op voor de verdere behandeling van dit geval. Laat f weer een zeer groot getal zijn, en laten door vgl. 6 de zeer dicht op elkander volgende „veroorloofde" niveaus voor p worden gegeven. Wij vragen: wat zegt het correspondentie principe over de „waarschijnlijkheid van een overgang" van de waarde $n = n_1$ naar $n = n_2$ (bijv. door absorbtie in een stralingsveld)?

Het trekt een parallel tusschen de waarschijnlijkheid van de verschillende sprongen en de grootte van de amplitudines van de „correspondeerende" boventoonen in de Fourier-ontwikkeling van het, door de figuur voorgestelde, verloop van de X- (of Y) component als functie van den tijd

$$X = \sum_{1}^{\infty} A_s \cos\left(s \frac{2\pi}{T}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waarbij met de sprong $n_1 \rightarrow n_2$ die boventoon „correspondeert", waarvoor:

$$s = n_2 - n_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Aan de hand van de figuur of door een korte berekening maakt men zich gemakkelijk het volgende duidelijk: Voor een groote waarde van f zijn de amplitudines van alle boventonen zeer klein, behalve periode" θ boventonen, waarvan de periode bijna met de „quasi-voor eenige samenvalt, d.i. waarvoor bij hooge benadering geldt:

$$\frac{T}{s} \simeq \Theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

d.wz.

$$s \simeq 4f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

In 't geval, dat f *zeer groot is,* hebben dus alle sprongen een zeer kleine waarschijnlijkheid, behalve die, waarvoor bij hooge benadering

$$n_2 - n_1 \simeq 4f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

dus (wegens vgl. 6)

$$p_2 - p_1 = (n_2 - n_1) \frac{h}{4f \,.\, 2\pi} \simeq \frac{h}{2\pi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wat samenvalt met den afstand der p-waarden, die vgl. (7) voor f *oneindig groot* voorschrijft

§ 6. Neemt men dus een ensemble van identieke exemplaren van ons systeem met de zelfde, *zeer groote* waarde van f, en wel op het oogenblik $t = 0$ allen in rust, d. w. z. $p = 0$, en stelt men ze — onafhankelijk van elkaar — aan de inwerking van bijv. een „zwarte straling" bloot, dan zal men vinden:

A. Op een later tijdpunt t bezetten de systemen van al de dicht

opelkaar volgende p-niveaus, die vgl. 6 veroorlooft, bijna uitsluitend slechts diegenen, die zich nauw aansluiten bij de ver uitelkaar liggende p-niveaus, die vgl. *in het geval* $f = \infty$ als alleen mogelijk voorschrijft.

B. Ook vinden dan — zie vgl. 13 — bijna uitsluitend sprongen plaats van ten naastenbij de grootte $\frac{h}{2\pi}$ (en niet bijv. ook veelvouden daarvan). Dat stemt nu weer bijzonder goed daarmee overeen, dat voor $f = \infty$ zelf de FOURIER-ontwikkeling van x (of y) component alleen uit den grondtoon bestaat zonder boventonen, en dus het correspondentie-principe daar alleen sprongen veroorlooft, waarvan (vgl. 7) $m_2 - m_1 = \pm 1$ is.

§ 7. Eén omstandigheid zij nog vermeld, waarvan een nadere opheldering gewenscht is: Voor de vraag naar het *thermisch evenwicht* in ons ensemble moet men voor alles weten, welke „gewichten" („waarschijnlijkheden a priori") men aan de verschillenden p-niveaus moet toeschrijven. Voor $f \pm \infty$ zal men wel aan alle niveaus van vgl. 6 een en hetzelfde „gewicht" geven, hoe groot ook f mag zijn en hoe dicht dus ook de niveaus op elkaar volgen terwijl voor $f = \infty$ zelf alleen de ver uitelkaar liggende p-niveaus van vgl. 7 een „gewicht" krijgen. Bij de nadere behandeling van deze omstandigheid zal men er misschien op moeten letten, dat wij hier met een *dubbele limiet* te doen hebben: *lim* $t = \infty$ (wachten op het zich instellen van het warmte-evenwicht) en *lim* $f = \infty$; onze onvoldaanheid berust eigenlijk daarop, dat wij onbewust verlangen, dat de uitkomst niet van de volgorde der beide limieten mag afhangen.

Physiologie. — W. EINTHOVEN en J. BIJTEL: *„Stroomgeleiding door het menschelijk lichaam".*

Terwijl voor de literatuur van het onderwerp wordt verwezen naar het proefschrift van Dr. J. BIJTEL en een uitvoerige beschrijving van het verrichte onderzoek ook elders zal worden gepubliceerd, moge hier worden volstaan met de korte vermelding der voornaamste uitkomsten.

1. De verschijnselen, die zich voordoen bij het doorvoeren van een electrischen stroom door het menschelijk lichaam zijn niet eenvoudig. Men moet bij de beoordeeling der stroomsterkte rekening houden met den weerstand, de polarisatie en de capaciteit.

2. De meting dezer grootheden geschiedde zoowel bij doorvoering van gelijkstroom als met behulp van wisselstroomen. Bij de proeven met gelijkstroom werd gebruik gemaakt van een snel schrijvenden snaargalvanometer, die een grooten inwendigen weerstand heeft en waarmede in 1 σ een aperiodischen uitslag kan worden verkregen. Bij de proeven met wisselstroomen deed een thermo-galvanometer van DUDDELL dienst.

3. Het onderzoek van den vorm der krommen, die onder verschillende omstandigheden met den snaargalvanometer werden verkregen, maakte het mogelijk, den invloed van de polarisatie in de huid te scheiden van dien harer electrostatische capaciteit. De tegenelectromotorische kracht, die de huid ad maximum kan ontwikkelen, werd gemeten door haar gedurende korten tijd bij 10 Volt spanning te doorstroomen. Zij moet op 0.5 Volt worden gesteld.

4. Men moet in het lichaam twee weerstanden streng van elkaar onderscheiden: dien van de inwendige deelen, die w_m moge worden genoemd en dien van de opperhuid, r_m. Deze laatste maakt de huid tot een onvolkomen condensator.

5. Doorstroomt men de huid met een sterken stroom, dan wordt vooral r_m belangrijk kleiner. Daarmede gaat een vermindering van de polarisatie gepaard. Weerstands- en polarisatiewijziging hebben steeds parallel en in denzelfden zin plaats, hetgeen ook theoretisch volkomen verklaarbaar is. Beide verschijnselen toch zijn in de huid gevolgen van eenzelfde oorzaak, te weten de verandering in ionenconcentratie. Neemt de ionenconcentratie toe, dan nemen weerstand en polarisatie beide af en omgekeerd.

6. De toegepaste wisselstroomen hadden 50, 960, 3400 en 6800 perioden per seconde. De eerstgenoemde frequentie werd direct verkregen uit de stadscentrale, de overige met de beide „Hochfrequenz-

maschinen" van SIEMENS & HALSKE. De door deze toestellen verwekte wisselstroomen werden door inductieve koppeling aan een gesloten oscillatieketen van neventrillingen bevrijd. Wij beschikten zoodoende over zuiver sinusoidale stroomschommelingen, waarvan de vorm niet door de aanwezigheid van boventonen werd beinvloed.

7. De schijnbare lichaamsweerstand neemt bij doorstrooming met wisselstroomen af, naarmate de frequentie daarvan grooter wordt. Bevindt zich een zelfinductie in de keten, dan kan de schijnbare lichaamsweerstand zelfs negatief worden. Dit moet worden toegeschreven aan de omstandigheid, dat de huid capaciteit heeft.

8. Het vermogen der huid om tegenelectromotorische krachten te ontwikkelen deelt haar een polarisatiecapaciteit mede. Maar het polariseerend vermogen der huid is zóó gering, met andere woorden haar polarisatiecapaciteit is zóó groot, dat men daarmede geen rekening behoeft te houden, wanneer men wisselstroomen van groote frequentie toepast.

9. Voor de diëlectrische of electrostatische capaciteit C_m van de huid der vingers werd gevonden bij den proefpersoon W. $6{,}3 \times 10^{-9}$, bij den proefpersoon Z. $7{,}7 \times 10^{-9}$ Microfar. per cM^2 huidoppervlakte. Bij de huid van den onderarm werden waarden gevonden, die een weinig grooter waren n.l. 10×10^{-9} en 15×10^{-9} Microfar. per cM^2, maar hierbij dient te worden vermeld, dat voor de metingen aan den onderarm andere proefpersonen hebben dienst gedaan.

10. Voor den weerstand der inwendige deelen w_m werd gevonden in de vingers bij den proefpersoon W. . . . 1034, bij den proefpersoon Z. . . . 944 Ohm, terwijl deze waarde in den onderarm bij L. en H. resp. 408 en 323 Ohm bedroeg. Dat de stroom op zijn weg door de inwendige deelen van den eenen vinger naar den anderen eener zelfde hand zooveel meer weerstand ondervindt dan tusschen twee plaatsen van den onderarm, moet niet alleen daaraan worden toegeschreven, dat de laatste weg breeder is, maar ook aan de omstandigheid, dat de specifieke weerstand van het been- en peesweefsel in de vingers grooter is dan van de spiermassa, waaruit de onderarm in hoofdzaak is opgebouwd.

11. Voor r_m werd bij de proefpersonen W. en Z. aan de vingers gevonden 104.000 en 92.000 Ohm voor 1 cM^2, terwijl twee andere proefpersonen aan den onderarm 72.000 en 31.000 Ohm voor 1 cM^2. vertoonden. Er is geen van de door ons gemeten waarden zoo veranderlijk als r_m, die zich vooral wijzigt, wanneer de huid gedurende eenigen tijd met sterke stroomen wordt doorstroomd.

De bovenstaande getallen hebben betrekking op de waarde van r_m, zooals die bij het begin van een proevenreeks werd gevonden.

Aan het eind der reeks, nadat de huid geruimen tijd vochtig was geweest en daarbij eenigen tijd was doorstroomd geworden, verminderden de bedragen vrij belangrijk. Van 104.000 tot 70.000 en van 92.000 tot 75.000 Ohm voor 1 cM^2. Maar indien de huid opzettelijk met sterke stroomen doorstroomd was, konden verminderingen worden geconstateerd, waarbij slechts $^1/_5$ of $^1/_6$ van het oorspronkelijke bedrag was overgebleven.

De oorzaak van het verschijnsel moet worden gezocht in kataphorese en ionenverplaatsingen en de verwachting mag worden uitgesproken, dat toepassing van grootere stroomdichtheden dan de door ons aangewende een nog belangrijker weerstandsvermindering dan de bovengenoemde ten gevolge zal hebben.

12. Ofschoon niet zoo veranderlijk als r_m, zijn toch ook w_m en de electrostatische capaciteit C_m niet geheel constant. C_m neemt met afnemende frequentie een weinig toe, hetgeen wij geneigd zijn toe te schrijven aan de omstandigheid, dat de wisselstroomen van lagere frequentie waarschijnlijk dieper door de opperhuid heendringen en zoodoende de half isoleerende laag, die zij vormt, dunner maken.

De waarde van w_m neemt bij sterke doorstrooming van het lichaam 10 tot 20 $^0/_0$ af, hetgeen vermoedelijk aan de verwarming door den stroom moet worden toegeschreven.

13. De kennis van de boven beschreven verschijnselen heeft niet alleen theoretische waarde, maar is ook praktisch van beteekenis zoowel in de electrophysiologie als in de electrodiagnostiek en electrotherapie. Bij prikkeling van spieren en zenuwen in het menschelijk lichaam is het wenschelijk de stroomsterkte te kennen, waarmede geprikkeld wordt. Evenwel kan men die onder gewone omstandigheden niet op een milliamperemeter of een ander gebruikelijk meetinstrument aflezen, daar zij alle te traag zijn om den initiaalstroom aan te geven. De hierdoor ontstane moeilijkheid kan grootendeels worden opgeheven door gebruik te maken van een stroombron van hooge spanning met een grooten in sèrie geschakelden weerstand.

14. In de electrocardiographie is het gebruik van meetinstrumenten met geringen weerstand, zooals bijv. een spiegelinstrument of een snaargalvanometer met dikke snaar, niet aanbevelenswaardig. De hierdoor veroorzaakte misvormingen der te registreeren krommen kunnen niet goed gemaakt worden door het inschakelen van een grooten weerstand in serie met het lichaam. Dit zou een ongewenschte vertraging in de aanwijzing ten gevolge hebben.

Men gebruike daarentegen een snaar van doelmatige lengte en dikte en wel zoo, dat zij bij de verlangde gevoeligheid aan een voldoende snelheid van uitslag een grooten weerstand paart.

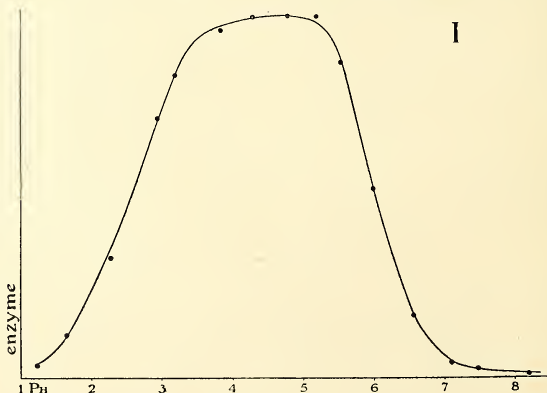
Plantkunde. — G. L. FUNKE: *„De invloed van de waterstofionen concentratie op de werking van de diastase van Aspergillus niger"*.

(Aangeboden door de Heeren F. A. F. C. WENT en J. W. MOLL).

Aspergillus niger produceert groote hoeveelheden diastase, waarvan een deel in de cultuurvloeistof wordt afgescheiden. Tegelijkertijd vormt deze schimmel zuren, waardoor de cultuurvloeistof een hooge waterstofionenconcentratie heeft. Daar dit echter geen ongunstigen invloed scheen te hebben op de werking van de diastase, was de veronderstelling gewettigd, dat de diastase van Aspergillus niger haar optimale werking niet bij dezelfde waterstofionenconcentratie kon hebben als de ptyaline, die het sterkst werkt bij een bijna neutrale of zeer zwak zure reactie (4, 5).

Daarom werd een voorloopig onderzoek gedaan op de wijze zooals het eerst is aangegeven door SÖRENSEN (1). De bufferoplossingen echter werden gemaakt volgens de opgaven van CLARK en LUBS (7).

Meestal werden enzymoplossingen uit de cultuurvloeistof vermengd met gelijke hoeveelheden buffer- en zetmeeloplossingen. De water-



stofionenconcentratie van deze mengsels werd bepaald op de bekende wijze met indicatoren; de omzetting van het zetmeel werd nagegaan

met de jodiumreactie. Als hoeveelheid enzym werd aangenomen een omgekeerd geëvenredigde aan den omzettingstijd.

De resultaten zijn afgezet in bijgaande Kromme (I). Men ziet dat er geen punt, doch een breede zône is van optimale werking die zich uitstrekt van een $P_H = \pm 3.5$ tot ± 5.5.

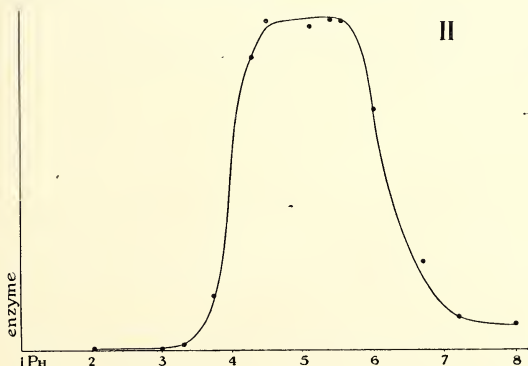
Noch de concentratie van de diastase, noch de chemische samenstelling van de cultuurvloeistof bleek van eenigen invloed te zijn. Diastase uit het mycelium geëxtraheerd gaf dezelfde resultaten.

Deze resultaten steunen blijkbaar de theorie van MICHAËLIS, die de enzymen beschouwt als ampholyten (2, 3). De vorm van de kromme is n.l. bijna identiek aan die van de dissociatierestcurve van een amphoteer electrolyt. Volgens zijn formules

$$\varrho_a = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{(H)}} \quad \text{en} \quad \varrho_b = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{(OH)}}$$

waarin $\varrho = 1 - \gamma =$ dissociatierest
$\gamma =$ dissociatiegraad
$K_a =$ dissociatieconstante van het zuur
$K_b =$ dissociatieconstante van de base

geven die punten op den ordinaat, die de halve maximale hoogte van de kromme representeeren, de logarithmen van de dissociatieconstanten van zuur en base op de abscis aan. Deze punten liggen op $\pm$ 2.26 en 6.2. De dissociatieconstante van het zuur zou dus zijn 6.3×10^{-7}, die van de base 2.884×10^{-12}.



Op dezelfde wijze mogen we de kromme II beschouwen, die den

invloed van de waterstofionenconcentratie op de diastase van mout voorstelt [1]).

De dissociatieconstante van het zuur blijkt dezelfde te zijn als voor de diastase van Aspergillus, die van de base is echter grooter, n.l. 5.76×10^{-11}. Als een zuur zijn de twee diastasen dus even sterk, als een base is die van de mout de zwakste.

Verdere onderzoekingen aan andere soorten van diastase zullen misschien leeren of het eenige waarde heeft hun verschillen op deze wijze uiteen te zetten.

LITTERATUUR.

1. Sörensen S. P. L., Biochem. Zeitsch. Bd. 21, 1909. Enzymstudien II.

2. Michaelis, L., Biochem. Zeitschr. Band 33, 1911. Ueber die Dissoziation der amphoteren Electrolyte.

3. Michaelis L. und Davidsohn, Biochem. Zeitschr. Band 35, 1911. Die Wirkung der H Ionen auf das Invertin.

4. Ringer, W. E. en Trigt H. van, Onderzoek. Physiol. lab. der Un. Utrecht. 5e reeks, dl. 14, 1913. Over den invloed van de reactie op de werking van ptyaline.

5. Michaelis L. und Pechstein, H., Bioch. Zeitschr. Band 59, 1914. Die Wirkungsbedingungen der Speicheldiastase.

6. Adler, L., Biochem. Zeitschr. Band 77, 1916. Ueber den Einfluss der Wasserstoffionen auf die Wirksamkeit der Malzdiastase.

7. Clark, W. M. and Lubs, H. Am., Journ. of Bact. Vol. II. 1917. The colorimetric determination of hydrogen ion concentration and its applications in bacteriology.

Utrecht, November 1921. *Botanisch Laboratorium.*

---

1) Indien er twijfel mocht bestaan of de jodiumreactie bij deze onderzoekingen resultaten geeft van voldoende nauwkeurigheid, wordt de aandacht gevestigd op de getallen van Adler (6) die de omzetting van het zetmeel naging door het bepalen van rotatie- en reductievermogen. Zijn getallen blijken een kromme te geven, die bijna identiek is aan degene, die bij dit onderzoek is verkregen.

Palaeontologie. — R. KRÄUSEL: „*Ueber einen fossilen Baumstamm von Bolang (Java), ein Beitrag zur Kenntnis der fossilen Flora Niederländisch-Indiens*".

(Aangeboden door de Heeren J. W. MOLL en J. C. SCHOUTE).

In der Sammlung des Mineralogisch-Geologischen Instituts der Reichsuniversität zu Groningen befindet sich ein äusserlich sehr gut erhaltenes Stück eines verkieselten Baumstammes von Bolang auf Java. Der Durchmesser des 23 cm langen Bruchstückes beträgt 19—23 cm. Ueber Fundort u.s.w. gibt folgende Notiz Auskunft: „Fossiler Baumstamm (batoe sempoer), wie solche in verschiedener Grösze, bis 2 m lang und mit einem zuweilen 60 cm erreichenden Durchmesser in Bolang auf Java gefunden werden. Sie kommen häufig auf der Oberfläche oder im Fluszbette zerstreut vor, finden sich aber auch in 1—2 m Tiefe im Boden auf dem Kamm eines Hügelzuges. (Empfangen von Herrn C. BARENDS)". Angaben über das geologische Alter der Fundschicht liegen nicht vor.

Der von Herrn Prof. Dr. BONNEMA, dem an dieser Stelle zu danken, mir eine angenehme Pflicht ist, ausgehenden Anregung zur Untersuchung des Holzes leistete ich um so lieber Folge, als es wünschenswertes Vergleichsmaterial für eine gleichzeitig durchgeführte Bearbeitung fossiler Hölzer aus Sumatra bot, über die an anderer Stelle berichtet wird (KRÄUSEL 1). Dort ist auch zu zeigen versucht worden, dasz die Behandlung derartiger Reste keineswegs nutzlos ist, selbst angesichts der zum Teil noch recht unvollkommenen Kenntnis vom anatomischen Bau der rezenten, tropischen Laubbäume. Gerade dieser Umstand verlangt aber eine möglichst ausführliche Beschreibung der Fossilien. Nur dann ist eine brauchbare Grundlage für eine etwa später vorzunehmende kritische Revision gegeben. Aus diesem Grunde wurde die Beschreibung der von MOLL und JANSSONIUS (1) in die Literatur eingeführten Methode angepaszt, soweit dies angesichts des Erhaltungszustandes der fossilen Hölzer eben möglich war. Das soll auch hier geschehen; hinsichtlich aller Einzelheiten kann auf die schon genannten Arbeiten verwiesen werden.

Beschreibung des anatomischen Baues (Topographie):

Zuwachszonen mit freiem Auge kaum sichtbar, unter dem Miskroskop an einer deutlichen Anhäufung und damit verbundenen Gröszenabnahme der Gefäsze kenntlich. Die tangentialen Schichten, die

auf dem Querschnitt für das blosse Auge Zonengrenzen ähnlich sind enthalten zahlreiche, stets von reichlichem Holzparenchym umgebene Harzgänge und auch Gefäsze, aber fast kein Libriform. Diese Schichten nicht überall gleich deutlich, stets eine Reihe Harzgänge enthaltend, von denen 2 benachbarte zuweilen verschmelzen (auf 18 mm radialer Erstreckung kommen 5 Harzgangreihen, die sich über einen groszen Teil des Querschnitts verfolgen lassen). (Textfig. 1, Tafel, Fig. 1, 2). Gefäsze ± gleichmäszig verteilt, zu 8—16 auf dem mm²,



Fig. 1. Querschnitt.

in der Regel vereinzelt liegend, seltener in Gruppen, dann oft zu zweien. Sehr oft an beiden oder wenigstens an einer Seite an Markstrahlen grenzend, sonst meist von Holzparenchym oder Fasertracheiden umgeben. Diese sehr spärlich, nur an Gefäsze grenzend. Libriformfasern die Grundmasse des Holzes bildend, ± undeutlich in radialen Reihen angeordnet.

Einfaches Holzparenchym die Gefäsze und Harzgänge umgebend, tangentiale Bänder bildend, einige zerstreute Fasern anscheinend auch im Libriform eingesprengt; die die Harzgänge umgebenden Zellen oft in die Breite gezogen, kaum in den Harzgang hineinragend (dünnwandiger als die anderen). Harzgänge nur in den tangentialen Bändern zahlreich, ausserhalb derselben nur vereinzelt. Markstrahlen seitlich von einander getrennt durch 1—10 Libriformfaserreihen, 1—6-,

am häufigsten 3—5-schichtig, 3—30 Zellen hoch, die breiteren nicht immer aus 3 Stockwerken zusammengesetzt, das obere und untere dann meist eine, seltener bis 4 Zellen hoch, die wie die der einfachen Markstrahlen aufrecht oder aufrechten ähnlich sind. Die breiteren Stockwerke oft von tangential häufig sehr breiten Hüllzellen umgeben. Nicht selten stehen mehrere Markstrahlen, nur durch ein oder zwei Fasern von einander getrennt, übereinander, verschmelzen auch gelegentlich ganz (Tafel, Fig. 3; Textfig. 2). Ihre Zellen enthalten oft Kristalle.



Fig. 2. Tangentialschnitt.

Beschreibung der Elemente:

Gefäsze: Weite radial 65—275 μ, tangential 70—210 μ, elliptische, auch Kreiszylinder, Querwände $\pm$ horizontal (selten sichtbar), Perforation $\pm$ unkenntlich (lochförmig?) mit zahlreichen Hoftüpfeln, wo sie aneinander oder an Fasertracheiden grenzen, Tüpfel polygonal-rundlich oder elliptisch; die Pori oft elliptisch, schief bis vertikal gestellt; mit einseitigen Hoftüpfeln und einfachen Tüpfeln, wenn an Holzparenchym und Markstrahlen grenzend, häufig mit dünnwandigen Thyllen erfüllt.

Fasertracheiden: Nur in der Umgebung der Gefäsze vorhanden, Tüpfelung wie bei den Gefäszen.

Libriformfasern: Weite radial 8—16 μ, tangential 10—16 μ,

polygonal mit oft abgerundeten Kanten, oft auch vierseitig. Tüpfel spaltenförmig, seltener auch rundlich. Interzellularräume wurden nicht beobachtet.

Holzparenchymzellen: Weite radial 10—35 μ, tangential 10—30 μ, Länge 40—200 μ, 4—8-seitige Prismen mit abgerundeten Kanten und vertikaler Achse, die Zellen um die Gefäsze und namentlich um die Harzgänge oft in die Quere gezogen, mit einfachen Tüpfeln, wo sie aneinander und an Markstrahlen grenzen, im übrigen vgl. das bei den Gefäszen bzw. dem Libriform gesagte. Die Tüpfel oft auf der Radialwand in 1 oder 2 vertikalen Reihen angeordnet. Interzellularen nicht erkennbar.

Harzgänge: Weite radial 30—90 μ, tangential 30—80 μ, darin gelegentlich braune Harztropfen.

Markstrahlzellen:

1. Liegende: Weite radial 30—80 μ, tangential 7—20 μ, Länge 10—40 μ, polygonale Prismen mit radialer Längsachse und abgerundeten Kanten, die tangentiale Wand meist senkrecht stehend, getüpfelt wie die Parenchymzellen.

2. Aufrechte: Weite radial 30—60 μ, tangential 10—20 μ, Länge 20—60 μ, mit längsgerichteter Achse, im übrigen wie die liegenden Zellen. Inhalt fast stets Harz, auszerdem sehr oft in den aufrechten, aber zerstreut auch in Hüllzellen und liegenden Zellen ein deutlicher, meist ± kleiner Einzelkristall, der in der Regel nur einen Teil des Zellinneren ausfüllt (Tafel, Fig. 4, 5).

Bestimmung des Holzes:

In der Beschreibung fehlen, gemessen an der „Linnean Method" von Moll und Janssonius, viele Einzelheiten. Das ist eine Folge der zum Teil mangelhaften Erhaltung des Fossils. Dennoch ist eine Bestimmung durchaus möglich. Charakteristische Merkmale sind die Markstrahlen, das Parenchym und die Harzgänge, die erkennen lassen, dasz in dem Holz eine Dipterocarpaceenart vorliegt. Solche waren auch unter dem Djambimaterial (Kräusel 1) häufig; sie sind als *Dipterocarpoxylon Tobleri*, *Dipterocarpoxylon* sp. (? *Tobleri*) und *Dipterocarpoxylon* sp. beschrieben worden. Dazu tritt noch *Dipterocarpoxylon burmense* Holden, und es konnte schlieszlich gezeigt werden, dasz auch *Grewioxylon Swedenborgii* Schuster sowie *Woburnia Scottii* Stopes zu *Dipterocarpoxylon* gestellt werden müssen, von denen die erste Art *Dipterocarpoxylon Tobleri* recht nahe steht, aber höhere Markstrahlen und gefächertes Holzparenchym besitzt.

Sehen wir von *Dipterocarpoxylon Scottii* aus der unteren Kreide Englands ab, das wegen seiner anders verteilten Harzgänge und der im übrigen ± mangelhaften Erhaltung für den Vergleich mit dem

vorliegenden Fossil nicht in Frage kommt, so sind alle diese Hölzer auf Südostasien beschränkt. Mit keinem kann das Holz von Bolang vereinigt werden. *Dipterocarpoxylon burmense* besitzt einreihige Markstrahlen, *Dipterocarpoxylon* sp. viel gröszere Gefäsze und häufigeres zerstreutes Parenchym, *Dipterocarpoxylon Swedenborgii* viel höhere Markstrahlen (bis 80 Zellen hoch) und teilweise gefächertes Parenchym. *Dipterocarpoxylon Tobleri* schlieszlich stimmt in allgemeinen zwar mit unserem Holz gut überein, doch ergeben sich für dieses folgende Unterschiede: Alle Elemente sind relativ viel kleiner, das wird vor allem deutlich bei Gefäszen, Harzgängen, Höhe und Breite der Markstrahlen. Wenn auch diese Verhältnisse innerhalb einer Art individuellen Schwankungen ausgesetzt sind, so dürften derartige Unterschiede (die Weite der Harzgänge z. B. bei *Dipterocarpoxylon Tobleri* 100—300 μ, hier nur 30—90 μ), wo es sich doch unzweifelhaft um altes Stammholz handelt, systematisch bedingt sein. Namentlich der Tangentialschnitt mit den verhältnismäszig viel breiteren Markstrahlen bietet ein ganz anderes Bild. Dazu kommt in den Markstrahlen das häufige Auftreten von Einzelkristallen, die *Dipterocarpoxylon Tobleri* ebenso wie anscheinend allen anderen bisher beschriebenen Formen durchaus fehlen. Dass es sich hierbei nicht um etwaige schlechte Erhaltung handeln kann, ist bereits betont worden (KRÄUSEL 1). Das vorliegende Fossil, dessen Gewebe viel schlechter erhalten ist als das eines Teiles der Djambihölzer, zeigt aufs Neue, dass gerade die Kristalle, wenn überhaupt vorhanden, auch sehr gut erkennbar bleiben.

Es ist eine neue Form, die als

Dipterocarpoxylon javanense

bezeichnet werden soll.

Mit einer bestimmten lebenden Art kann das Fossil bei dem derzeitigen Stande der anatomischen Holzuntersuchung kaum identifiziert werden. Es sei auf das an anderer Stelle gesagte (KRÄUSEL 1) verwiesen. Auszuschliessen dürfte die Gattung *Dipterocarpus* selbst sein, bei der die Markstrahlkristalle nach allen bisherigen Untersuchungen fehlen. Sie finden sich dagegen sicher bei Arten von *Hopea* und *Vatica*. Auch MOLL und JANSSONIUS (1 I 347 u. f.) geben sie nur für *Hopea fagifolia* MIQ. und *Vatica bancana* SCHEFF. an, wo sie aber nur in den aufrechten Markstrahlzellen auftreten. Jedoch fehlen beiden Zuwachszonen und *Vatica bancana* auch die tangentialen Harzgangreihen, wozu noch manche kleinere Unterschiede kommen. Nach alledem handelt es sich bei dem Fossil also vielleicht um eine *Hopea*-oder *Vatica*-art. Gerade die Häufigkeit und

Verteilung der Harzgänge scheint ja ziemlich groszen Schwankungen innerhalb der einzelnen Gattungen zu unterliegen.

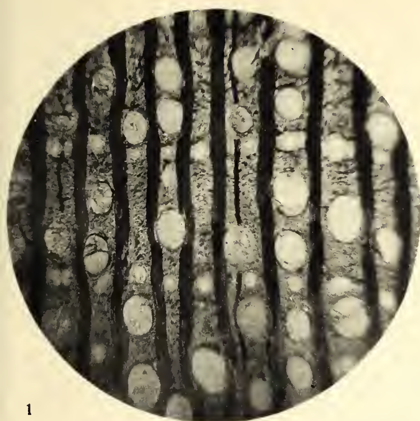
Die bisher bekannt gewordenen Dipterocarpoxyla sind tertiären Alters, und dies gilt wohl auch für *Dipterocarpoxylon javanense.* Kieselhölzer sind ja im Tertiär des ganzen Gebietes weit verbreitet, und schon Goeppert (1) hat solche in seiner Tertiärflora von Java abgebildet, ohne dasz allerdings seine Bilder eine Bestimmung der Hölzer ermöglichen würden.

Immer wieder zeigt sich also, dasz die Dipterocarpaceen auch im Tertiär in Südostasien weit verbreitet waren. Wir gehen daher in der Annahme kaum fehl, dasz sie schon damals eine ähnliche Rolle wie heute in der Flora des Gebietes gespielt haben, dasz diese also verhältnismäsig geringe Veränderungen vom Tertiär bis zur Jetztzeit durchgemacht hat.

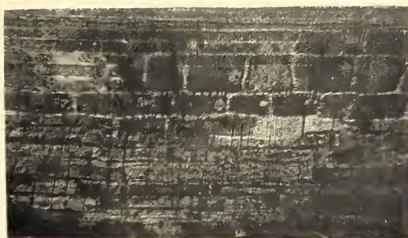
Zum Schlusse mögen noch die bisher bekannt gewordenen fossilen Dipterocarpaceenhölzer in Form einer Tabelle zusammengestellt werden.

DIPTEROCARPOXYLON Holden.

1.	*a*) Markstrahlen ohne Kristalle	2
	b) Markstrahlen mit Kristallen	*D. javanense* (Tertiär? Bolang, Java).
2.	*a*) Markstrahlen mehrreihig	3
	b) Markstrahlen einreihig	*D. burmense* (Tertiär, Burma).
3.	*a*) Harzgänge in (±) langen tangentialen Parenchymbändern	4
	b) Harzgänge nur sehr zerstreut	*D. Scottii* (untere Kreide, England).
4.	*a*) Neben den tangentialen Reihen auch zerstreute Harzgänge	5
	b) Neben den tangentialen Reihen keine zerstreuten Harzgänge	*D.* sp. (Tertiär, Sumatra).
5.	*a*) Die tangentialen Harzgangreihen sehr lang	6
	b. Die tangentialen Harzgangreihen kürzer, oft unterbrochen	*D.* sp. (*Tobleri?*) (Tertiär, Sumatra).
6.	*a*) Markstrahlen bis 80 Zellen hoch, die Einzelzellen bis 140μ hoch (gefächertes Parenchym)	*D. Swedenborgii* (Tertiär, Ostindien).
	b. Markstrahlen bis 50 Zellen hoch, die Einzelzellen bis 90μ hoch (einfaches Parenchym)	*D. Tobleri* (Tertiär, Sumatra).


1


3


4


2


5

Kräusel phot.

Heliotypie van Leer, Amsterdam

Die Zahl der bisher untersuchten fossilen Hölzer des Gebietes ist angesichts der Häufigkeit ihres Vorkommens verschwindend gering, obwohl sie einen wesentlichen Beitrag zur Kenntnis der fossilen Flora liefern würden.

ABBILDUNGEN.

Textfig. 1. Querschnitt, Uebersichtsbild.

Tafel, Fig. 1. Desgleichen. Markstrahlen, Gefäsze, tangentiale Holzparenchymbänder mit Harzgängen. $^{25}/_1$.

Tafel, Fig. 2. Desgleichen. $^{55}/_1$.

Tafel, Fig. 3. Tangentialschnitt Verteilung der Markstrahlen. $^{25}/_1$.

Textfig. 2. Desgleichen. $^{50}/_1$.

Tafel, Fig. 4, 5. Radialschnitt. Aufrechte und liegende Markstrahlzellen, teilweise darin Harz und Kristalle. $^{150}/_1$.

LITERATURVERZEICHNIS.

Goeppert, H. R. (1), Die Tertiärflora der Insel Java. 's-Gravenhage 1854.

Holden, R. (1), Fossil Wood from Burma. Rec. Geol. Surv. of India XLVII. 1916.

Kräusel, R. (1), Fossile Hölzer aus dem Tertiär von Süd-Sumatra. No. 4 der „Beiträge zur Geologie und Paläontologie von Sumatra; unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Aug. Tobler, Basel". Verhand. Geol. Mijnbouwk. Genootsch. Nederl. en Kol. Geol. Ser. V. 1922.

Moll, J. W. und Janssonius, H. H. (1), Mikrographie des Holzes der auf Java vorkommenden Baumarten I. Leiden. 1906.

Moll, J. W. und Janssonius, H. H (2), The Linnean Method of Describing Anatomical Structures. Rec. Trav. Bot. Néerl. IX. 1912.

Schuster, I. (1), Ueber Nicolien und Nicolien ähnliche Hölzer. Kung. Svensk. Vetensk. Akad. Hand. XLV. 1910.

Stopes, M., (1), Petrifactions of the Earliest European Angiosperms. Phil. Transact. Roy. Soc. London. B. CCIV. 1913.

Dezember 1921. *Frankfurt a.M., Geologisch-Paläontol. Institut d. Universität.*

Voor de boekerij wordt ten geschenke aangeboden:

1°. Door den Heer W. EINTHOVEN, namens den Heer J. BIJTEL, een exemplaar van diens dissertatie: „*De eigenschappen van het menschelijk lichaam als stroomgeleider*".

2°. Door den Heer EUG. DUBOIS, namens den Heer H. A. BROUWER, een exemplaar van diens werk: „*Geologische onderzoekingen in den Oostelijken Oost-Indischen Archipel*". I.

De vergadering wordt gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 25 FEBRUARI 1922.

DEEL XXXI.

N°. 2.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.
Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Kennisgeving van de Heeren F. M. Jaeger, C. Ph. Sluiter, K. Martin en J. Boeke, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Bericht van het overlijden op 6 Februari j.l. van het rustend lid der Afdeeling, den Heer J. Cardinaal.

Is beantwoord met een brief van rouwbeklag.

3°. Een schrijven van den Algemeen-Secretaris der „*Union géodésique et géophysique internationale*" dd. 15 Februari j.l., waarbij worden overgelegd eenige exemplaren der op de samenkomst te Rome in Mei a.s. te behandelen agenda dier „*Union*" en van hare sectie voor geodesie.

Ter visie gelegd voor de belangstellende leden.

4°. Een gedrukt exemplaar van het Jaarverslag 1921 van den Hoogen Raad van Arbeid.

Daarvoor zal de Secretaris van dien Raad bedankt worden.

5°. Eene missive van den Minister van O. K. en W. dd. 21 Februari 1922 N°. 675[1] Afd. K. W. als antwoord op een schrijven der Afdeeling van 3 Februari j.l. betreffende de „Wetenschappelijke Commissie".

De Minister deelt mede dat hij in overleg getreden is met zijn ambtgenoot van Landbouw, Nijverheid en Handel om te komen tot de samenstelling van een door de Afdeeling in haar schrijven aangeduide commissie, aan welke eventueel zou kunnen worden opgedragen te onderzoeken door welke maatregelen en in welke vormen het toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek hier te lande in hooger mate kan worden dienstbaar gemaakt aan het algemeen belang.

Voorts geeft de Minister te kennen dat hij zich kan vereenigen met het voorstel der Afdeeling om de wetenschappelijke commissie tijdelijk in haar tegenwoordigen vorm te bestendigen en worden de in het schrijven der Afdeeling genoemde leden door Zijne Exc. gemachtigd tot de tijdelijke waarneming der voorloopig bestuursvacatures.

Aan de commissie zelve is hiervan door den Minister eveneens mededeeling gedaan.

Aan het overlijden van den Heer Cardinaal wijdt de Voorzitter het volgende:

Met

JACOB CARDINAAL

is aan onze Akademie een markante figuur ontvallen, tevens een onzer meest getrouwe leden, die bijna bij elke vergadering te vinden was, steeds op dezelfde plaats, waar wij hem nog enkele maanden geleden mochten aantreffen.

Cardinaal werd 15 October 1848 geboren en hij was een der eerste studenten der Polytechnische School te Delft, die het diploma van werktuigkundig ingenieur mocht verwerven; tot dien tijd toe werden te Delft slechts civielingenieurs opgeleid.

Daarna was Cardinaal eenigen tijd als leeraar werkzaam aan de Akademie voor Beeldende Kunsten te Rotterdam, vervolgens van 1874 tot 1893 aan de Rijks Hoogere Burgerschool te Tilburg. In September van laatstgenoemd jaar werd hij benoemd tot leeraar, in Januari 1894 tot hoogleeraar aan de Polytechnische School te Delft, welke betrekking hij is blijven bekleeden, totdat de 70-jarige leeftijd hem in 1918 dwong afscheid te nemen van de Technische Hoogeschool.

Cardinaal behoorde tot de meest geziene docenten van Delft; zijn karakteristieke persoonlijkheid was aanleiding, dat omtrent hem vele anecdoten de ronde deden. Wie heeft er nooit gehoord van zijn groot voorstellingsvermogen, dat ten gevolge had, dat een lichaam, waarvan hij de eigenschappen voor zijn studenten schetste, inderdaad voor hem leven en vorm kreeg, zoodat hij de imaginaire ruimte, waarin het zich bevond, meed, als ware die door dit lichaam opgevuld?

De meeste publicaties van Cardinaal handelen over onderwerpen uit de projectieve meetkunde en wel voornamelijk over de voortbrenging van oppervlakken van de vierde orde door middel van projectieve bundels van quadratische

oppervlakken in bijzondere ligging. In de eerste plaats beschouwde hij het geval, dat homologe oppervlakken één van stand veranderde rechte of twee elkaar kruisende rechten gemeen hebben en kwam daarmee tot een volledig inzicht in de verschillende vormen der regeloppervlakken van de vierde orde. Ook bepaalde hij het aantal voorwaarden vereischt voor het construeeren dier regelvlakken door middel van vlakke doorsneden.

Hierop liet hij volgen een uitvoerige behandeling der oppervlakken van de vierde orde, welke met twee bladen door een vaste kegelsnede gaan. In dit geval hadden de voortbrengende quadratische oppervlakken die vaste kegelsnede gemeen, terwijl de exemplaren van elk der beide bundels nog door een tweede vaste kegelsnede moesten gelegd worden. Ook hier werd een volledig overzicht bereikt van de vele mogelijke vormen. Verder werd het aantal plooipunten en hun ligging voor deze oppervlakken der vierde orde bepaald.

Een evenzeer uitvoerige behandeling der oppervlakken van de vierde orde met een dubbele rechte was de vrucht van voortgezette studie in deze richting.

Met zijn komst als docent aan de Polytechnische school komt geleidelijk een wijziging in de richting van zijn publicaties, ingeleid door een verhandeling over de toepassing der methoden van de projectieve meetkunde op vraagstukken van de beschrijvende meetkunde.

Hierop volgen publicaties op kinematisch gebied, voornamelijk over onderwerpen, welke verband houden met de „Theory of screws" van Ball. Het leerboek der kinematica, dat Cardinaal op verzoek samenstelde, geeft een denkbeeld van de wijze, waarop hij zijn onderwijs aan de Technische Hoogeschool in dit onderdeel der wiskunde inrichtte.

Waardeering viel Cardinaal op allerlei wijzen ten deel. Zoo verleende de Utrechtsche Universiteit hem in 1903 het doctoraat honoris causa in de Wis- en Natuurkunde. Sedert 1898 maakte hij deel uit van de Wis- en Natuurkundige Afdeeling onzer Akademie.

Zijn medeleden zullen, evenals allen die hem gekend

hebben, zeker niet licht zijn sprekende persoonlijkheid vergeten: de stijve gestalte met het scherp gesneden hoofd, waaruit, wanneer hij sprak, de woorden met een eenigszins Noordelijk accent, steeds met grooten nadruk voor den dag kwamen, ook wanneer hij een min of meer onbeduidend rapport had uit te brengen. Wie hem nader trad, wist dat deze schijnbaar stroeve man tot de zeer gevoelige nerveuse menschen behoorde, dat hij alleen door zijn sterke wilskracht in staat werd gesteld van die inwendige beroering weinig naar buiten te laten merken.

Zijn nagedachtenis zal door ons in eere worden gehouden!

Over de ten vorigen jare ingestelde „Commissie tot deelneming van Nederland aan het internationaal circumpacifisch onderzoek" (I. O. C-Commissie) doet de Voorzitter de volgende mededeelingen:

In het voorjaar van 1921 werd van de National Research Council te Washington een schrijven ontvangen, waarbij de Akademie van Wetenschappen wordt uitgenoodigd deel te nemen aan een internationaal circumpacifisch onderzoek, waartoe door genoemden Council het initiatief was genomen. Het bedoelde plan beoogt, om door internationale samenwerking van de aangrenzende landen het gebied van den Grooten Oceaan op natuurwetenschappelijk gebied beter bekend te maken.

De Akademie van Wetenschappen was dadelijk van meening, dat zij zich aan deze uitnoodiging niet *mocht* onttrekken, maar dat integendeel alles gedaan moet worden om de beteekenis van het groote eilandenrijk, dat in Zuid-Oostelijk Azië deel uitmaakt van den Nederlandschen Staat, ook in wetenschappelijk opzicht naar voren te brengen.

Zooals U bekend is, heeft dan ook onze Afdeeling pogingen aangewend, om de medewerking van de Regeering in deze zaak te verkrijgen en in de tweede plaats heeft zij getracht een organisatie tot stand te brengen, die de plannen van Washington zou kunnen steunen en ook harerzijds het initiatief zou kunnen nemen tot bepaalde voorstellen.

Het komt aan het Bestuur voor, dat het oogenblik gekomen is, om over het resultaat van deze pogingen iets in het publiek mede te deelen. Daarbij moet er dan vooreerst op worden gewezen, dat de Regeering thans geen gelden beschikbaar kan stellen voor het genoemde doel. Wij vertrouwen, dat de Regeering, ook wegens de groote politieke beteekenis van de samenwerking op wetenschappelijk gebied van Nederland met de andere landen rondom den Grooten Oceaan, zoodra mogelijk financieelen en moreelen steun zal willen verleenen. Voor zoover echter thans daarvoor fondsen benoodigd zullen zijn, zullen voorloopig pogingen moeten worden gedaan, hiervoor bij particulieren belangstelling op te wekken.

Verder is de Afdeeling zoo gelukkig geweest de medewerking te verkrijgen van een aantal mannen, vooraanstaande op wetenschappelijk gebied, zoowel hier in Nederland als in Nederlandsch-Indië. De Akademie heeft tot stand kunnen brengen een „Commissie tot deelneming van Nederland aan het internationaal Circumpacifische Onderzoek" (I. C. O. Commissie).

Deze Commissie, waarvan de Voorzitter der Wis- en Natuurkundige

Afdeeling der Akademie q.q. voorzitter is en waarvan het secretariaat wordt waargenomen door Prof. Dr. L. M. R. Rutten te Utrecht, bestaat uit verschillende secties in overeenstemming met het aantal vertegenwoordigde-wetenschappen. Voor elke sectie is een voorman benoemd en de verschillende voormannen vormen met voorzitter en secretaris der Afdeeling het bestuur van de commissie.

Voor zoover de antwoorden op onze uitnoodigingen reeds zijn ontvangen kan hier meegedeeld worden, wie als lid zijn toegetreden tot de I. C. O. Commissie.

Anthropologie: Voorman Prof. Dr. J. P. Kleiweg de Zwaan te Amsterdam, leden Prof. A. J. P. van den Broek, Utrecht en Prof. Eug. Dubois, Haarlem.

Botanie: Voorman Prof. Dr. F. A. F. C. Went, Utrecht, leden Prof. Dr. A. A. Pulle, Utrecht, Dr. W. Docters van Leeuwen, Buitenzorg, Dr. C. J. J. van Hall, Buitenzorg en Dr. J. J. Smith, Buitenzorg.

Chemie: Voorman Prof. Dr. P. van Romburgh, Utrecht, leden Dr. A. W. K. de Jong, Heemstede en Dr. O. de Vries, Buitenzorg.

Geographie: Voorman Prof. Dr. C. E. A. Wichmann, Hamburg, lid L. van Vuuren, Amsterdam.

Geologie: Voorman Prof. Dr. G. A. F. Molengraaff, Delft, leden Prof. Dr. H. A. Brouwer, Delft, Prof. Dr. B. G. Escher, Bilthoven, N. Wing Easton, Rijswijk en Prof. Dr. L. M. R. Rutten, Utrecht.

Klimatologie, Meteorologie en *Seismologie*: Voorman Dr. W. van Bemmelen, leden Prof. Dr. E. van Everdingen, de Bilt, P. H. Gallé, Amsterdam, Dr. J. P. van der Stok, Utrecht, Dr. J. A. Boerema, Batavia, Dr. C. Braak, Batavia, Dr. S. W. Visser, Batavia en Dr. J. Voûte, Batavia.

Vulcanologie: Voorman Prof. Dr. C. E. A. Wichmann, Hamburg, leden Prof. Dr. H. A. Brouwer, Delft en Dr. C. L. L. Kemmerling, Batavia.

Zoölogie: Voorman Prof. Dr. Max Weber, Eerbeek, leden Dr. L. F. de Beaufort, Leusden, Dr. J. C. Koningsberger, Utrecht, Prof. Dr. N. H. Swellengrebel, Amsterdam Dr. K. W. Dammerman, Buitenzorg en Dr. C. L. J. Sunier, Batavia.

Van 4 heeren in Indië, die uitgenoodigd werden, tot de Commissie toe te treden, wordt het antwoord nog afgewacht.

De I. C. O. Commissie heeft gemeend, dat het voorloopig, in afwachting van betere tijden, toch mogelijk zou zijn reeds het een en ander ter hand te nemen. In het bijzonder is het plan gerezen om een aantal korte monografieën samen te stellen, ieder 1 of 2 vel druks groot, waarin een overzicht gegeven zou worden van hetgeen

op natuurwetenschappelijk gebied in Insulinde verricht is en van de tegenwoordige organisatie van het wetenschappelijke werk aldaar. Wanneer deze boekjes dan in de Engelsche taal ruim verspreid werden, zouden zij mede kunnen werken om in het buitenland, meer in het bijzonder in de Vereenigde Staten, een denkbeeld te geven van hetgeen Nederland in zijn belangrijkste kolonie tot nu toe op wetenschappelijk gebied heeft tot stand gebracht.

Vervolgens deelt de Voorzitter mede dat op het verzoek van den Minister van O. K. en W. om bericht en raad aangaande de uitgave van berekeningstabellen door het „*Bundesvermessungsamt*" te Weenen, ingekomen in de Januari-vergadering en toen, ter fine van praeadvies, gesteld in handen van den Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen, bereids geantwoord is bij schrijven der Afdeeling van 9 Februari j.l.

Anatomie. — L. Bolk: „*Over de Beteekenis der Voorhoofdslijsten bij de Primaten*".

De beteekenis van eenig morphologisch kenmerk kan worden afgeleid òf wel uit de functie die dit kenmerk verricht, òf wel uit de wijze waarop het ontstaan is, of men het zich ontstaan denkt. Van deze beide wegen om tot het inzicht in de beteekenis van een morphologische eigenschap te geraken, is het aan te bevelen steeds in de eerste plaats den eerstgenoemden weg te volgen, en eerst als deze faalt of niet tot een bevrediging voert, dan volge men den tweeden weg. Dat de eerste tot een meer betrouwbaar doel voert, berust daarop dat hierbij de directe waarneming den grondslag vormt vòor onze conclusies, terwijl in het tweede geval hoogstens een meer of minder aannemelijke redeneering en beschouwingen over mogelijke invloeden en samenhang van verschijnselen tot een conclusie leiden.

Deze tegenstelling tusschen de twee methoden van wetenschappelijk morphologisch onderzoek laat ik vòorafgaan aan hetgeen ik wensch mede te deelen omtrent de beteekenis der voorhoofdslijsten bij de Primaten. Niet lang geleden toch is deze vraag ter sprake gebracht in onze vergadering door ons medelid, den Heer Dubois. En deze heeft daarbij in hoofdzaak de tweede methode gevolgd. Ik stel mij voor de vraag over de voorhoofdlijsten der Primaten — een punt waaromtrent ik mij vroeger reeds uitgesproken heb — eveneens te onderzoeken, doch zal in mijne uiteenzetting mij angstvallig houden binnen de grenzen der directe waarneming.

Allereerst de feiten. Wanneer men den schedel van den mensch vergelijkt met dien der Anthropomorphen — tot welke groep ik mij voorloopig bepaal — dan valt onmiddellijk op het verschil in kontour, daar waar de hersenschedel in den aangezichtsschedel overgaat. Dat dit verschil geaccentueerd wordt door de orthognathie van den menschenschedel tegenover de sterke prognathie van den Anthropomorphenschedel is voor ons vraagstuk van slechts bijkomstige beteekenis. De hersenschedel der Anthropomorphen heeft geen uitwendige voorhoofdswelving, vandaar dat men het wel voorstelt alsof deze schedel afgeplat is. Deze voorstelling wordt in de hand gewerkt door vergelijking van een jeugdigen Anthropomorphenschedel met dien van een volwassen individu. Bij den eerste toch worden

de voorhoofdslijsten gemist, waardoor de schedel een veel meer menschachtig karakter verkrijgt. De voorhoofdslijsten vormen zich dus gedurende den groei van het jonge menschaapje. Deze ontwikkeling begint, kort nadat het melkgebit volledig doorgebroken is, ongeveer tegelijk met het verschijnen van de eerste blijvende kies.

Welke is nu de functie dezer voorhoofdslijsten? Om hierop het antwoord te vinden, onderzoeke men welk aandeel deze lijsten nemen in de structuur van den schedel in zijn geheel, en in welke topographische betrekking zij staan tot hun onmiddellijke omgeving. Een inzicht hierin verkrijgt men het snelst, door een doorsnede die in voor-achterwaartsche richting ongeveer volgens de as der orbita door de lijst en het aangrenzend deel van den schedel verloopt. Men verkrijgt dan een beeld, zooals in Figuur 1 voor Gorilla is

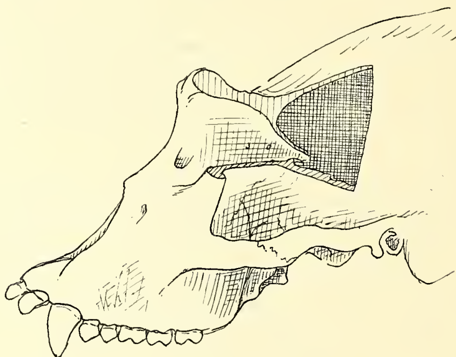


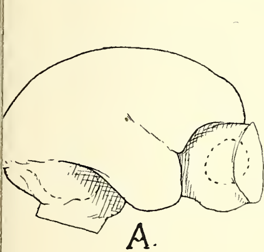
Fig. 1.

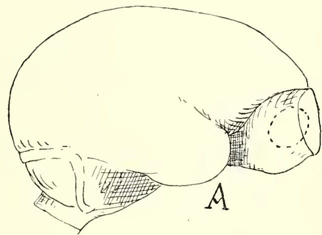
afgebeeld. Wat leert ons deze figuur? In de eerste plaats dat de benaming voorhoofdslijst eigenlijk minder passend is, en dat deze formatie zeker niet te vergelijken is met de occipitaal- en sagittaallijst die den hersenschedel van Gorilla verder kenmerken. Want deze zoogenaamde voorhoofdslijst is inderdaad in hare zijdelingsche gedeelten het dak van de orbita, en in het middengedeelte vormt zij het dak van de neusholte. Wanneer men dus deze voorhoofdslijst zou verwijderen, dan zoude bijkans de geheele inhoud van de orbita, naar boven toe van den beschuttenden beenigen wand ontdaan worden, en onmiddellijk onder de huid komen te liggen.

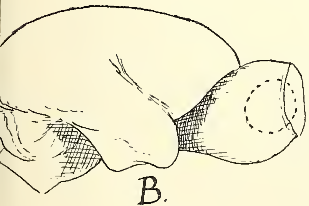
De direkte waarneming der topographische verhouding laat dus omtrent de functie der zoogenaamde voorhoofdslijst niet de minste

twijfel over, zij vormt de noodzakelijke beenige afsluiting der orbita naar boven. Het is niet een beenkam, zooals de sagittaal- en occipitaalkam, doch het is een onontbeerlijke wand van holten in den schedel. Maar wanneer dit het geval is, dan moet dus hun ontstaan innig verbonden zijn met algemeene groeiverschijnselen van den schedel na de eerste kindsheid der menschapen, want wij zagen, dat bij het apenkind de lijsten ontbreken, en toch heeft ook hier de orbita een volledige afsluiting naar boven. En inderdaad heeft in dit gedeelte van den schedel een diep ingrijpende verandering in de topographische verhoudingen plaats gehad. Deze verandering laat zich in het kort volgenderwijze uitdrukken: bij het Anthropomorphenkind en a fortiori bij het fetus, liggen de oogkassen onder de hersenholte, bij het volwassen individu liggen zij er grootendeels vóór. Zoolang zij onder de hersenholte liggen, vormt de bodem dezer holte het dak voor de oogkassen, maar zoodra de orbitae vóór de hersenholte komen te liggen, moet zich een nieuw dak vormen, dat den inhoud voldoende beschut.

En dat men werkelijk te doen heeft met een verplaatsing van den geheelen inhoud der orbita naar voren, en niet met een eenvoudige vergrooting der orbitae, kan worden aangetoond door de Figuren 2







Fig, 2.

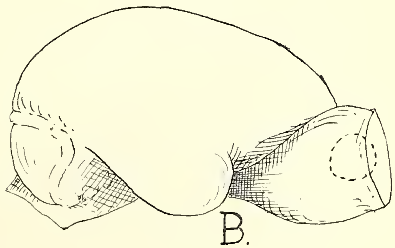


Fig. 3.

en volgende. Deze figuren stellen voor afgietsels van schedelholte en orbita, in situ. Zij werden op deze wijze vervaardigd, dat door de communicaties tusschen oogkas en schedelholte koperdraden van voldoende dikte gestoken werden, waarna schedelholte en orbita met gips gevuld werden. Ten slotte werd het omsluitend skelet voorzichtig weggebijteld. Op deze wijze verkrijgt men een juist beeld van de topographische verhoudingen van schedelholte en orbita ten opzichte van elkander.

Figuur 2A stelt nu een afgietsel voor van schedelholte en orbita van een jongen Macacus cynimolgus, Figuur 2B van een volwassen exemplaar. Met een stippellijn is tevens aangegeven de ligging der

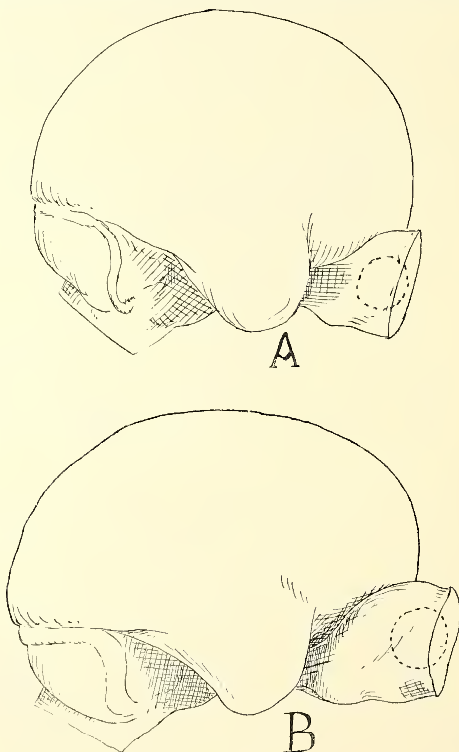


Fig. 4.

oogbollen. Bij vergelijking van beide figuren valt onmiddellijk het verschil in topographische verhouding der orbita en dus ook der oogbollen op tusschen het jeugdige en het volwassen exemplaar. Bij het jonge dier ligt de oogbol nog subcerebraal, bij het volwassene daarentegen praecerebraal.

Hetzelfde geldt, doch in niet zoo sterke mate als bij Macacus, voor Siamanga syndactylus, zooals uit Fig. 3A (jeugdig dier) en 3B (volwassene), blijkt. Hier is de verschuiving der orbita naar voren gedurende den groei niet zoo sterk als bij Macacus, waarmede het feit in verband staat dat bij Gibbon de zoogenaamde voorhoofdslijst niet zoo sterk ontwikkeld is als bij Macacus.

In nog geringere mate is dit het geval bij Orang zooals uit eene vergelijking van Fig. 4A en B met elkaar blijkt. Hoewel hier duidelijk een verschuiving der orbita naar voren te konstateeren is, is deze toch betrekkelijk gering. Vandaar dat bij Orang geen voorhoofdslijsten tot ontwikkeling gekomen zijn, alleen een meer gelijkmatige verdikking van het voorhoofdsbeen onmiddellijk boven de orbitae.

Uit een vergelijking der Figuren 2, 3 en 4 met elkander blijkt wel duidelijk de causale samenhang tusschen het ontstaan van voorhoofdslijsten en verplaatsing der orbitae, want hoe geringer deze verschuiving is des te minder krachtig zijn de lijsten.

Dit blijkt ten slotte nog duidelijker uit eene vergelijking van Fig. 5A met Fig. 5B. In Figuur 5A is een afgietsel afgebeeld van schedelholte en orbita van een kind van één maand, en in figuur 5B van een volwassen man. Hier is, zooals blijkt van een verplaatsing der orbita geen sprake, evenals bij den zuigeling ligt bij den volwassene de orbita subcerebraal, waarmede het volkomen ontbreken van voorhoofdslijsten bij den mensch verklaard wordt.

De subcerebrale ligging der orbitae vormt een typisch kenmerk van den menschelijken schedel waardoor deze zich van alle andere zoogdierschedels onderscheidt. Het dichtst nadert hem in dit opzicht de Orang. Terloops wijs ik er op dat het hier geconstateerde feit mede in overeenstemming is, met mijn reeds vroeger gedane uitspraak: alle typische menschelijke lichamelijke eigenschappen zijn persisteerende foetale kenmerken.

De figuur 4A en 4B kan tevens tot uitgangspunt dienen voor een opmerking met betrekking tot de zoogenaamde afplatting van den schedel der Anthropomorphen. De stelling dat de schedel der Anthropomorphen eene afplatting door mechanische oorzaken ondergaan heeft, acht ik principieel onjuist, en is alleen 't gevolg van onvoldoende waarneming en onjuiste metingen. Wat dit laatste betreft is het een principieele fout, wanneer men bij de bepaling der lengte-

hoogte index van den schedel als grootste lengte van den schedel den afstand bepaalt tusschen twee punten gelegen aan de buitenzijde van den schedel. Consequent deze methode volgend zou men de hoogte van den schedel moeten meten van den voorrand van het Foramen magnum, tot den bovenrand van de sagittaalkam. Voor vergelijking van de grondvormen van schedels van verwante soorten,

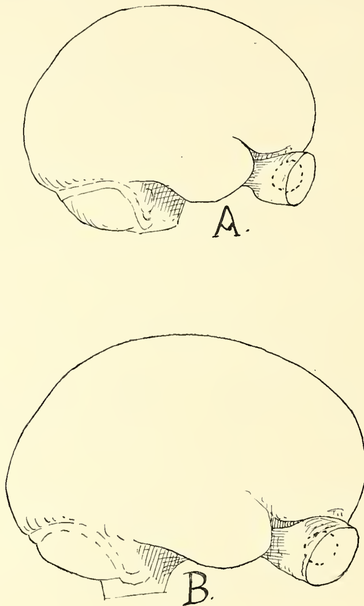


Fig. 5.

gebruike men maten die niet door de wisselende dikte der schedelbeenderen, of door andere bijkomstige omstandigheden beinvloed worden. Voor vergelijking der schedelvormen make men dus gebruik van punten op de binnenvlakte der schedels gelegen.

Maar de stelling dat de Anthropomorphen-schedel afgeplat zou zijn, berust, zooals ik zeide op onvoldoende waarneming. Een afplatting van den schedel zou, noodzakelijk gepaard moeten gaan met een vervorming der schedelholte. En wanneer men de betreffende figuren vergelijkt, dan blijkt het dat bij Macacus de hersenen bij het volwassen individu met zijn groote voorhoofdslijsten niet platter zijn dan bij

het jeugdige, bij wien de lijsten nog ontbraken, en voorts dat de hersenholte van den volwassen Orang in de voorhoofdstreek nog even sterk gewelfd is als bij het jeugdige exemplaar.

Het anthropomorphen-kind bezit een uitwendig zichtbare voorhoofdswelving. Dat men deze aan den volwassen schedel mist, is niet het gevolg van een afplatting die de voorhoofdstreek onderging, doch wordt veroorzaakt doordat de oogkassen naar voren verschuiven, en praecerebraal komen te liggen. Van uit het gewelfde voorhoofd groeit een nieuw dak over de orbita uit, en de oorspronkelijk aperte voorhoofdswelving wordt daardoor tot een occulte.

Wiskunde. — JAN DE VRIES: „*Afbeelding van een bilineaire congruentie van kubische ruimtekrommen op een bilineaire stralencongruentie.*"

In een mededeeling getiteld: Congruenties van kubische ruimtekrommen in verband met een kubische transformatie (Verslagen XVII, bl. 2) heb ik aangetoond, dat de congruentie der kubische ruimtekrommen ϱ^3 door vijf punten (congruentie van REYE) door middel van een eenvoudige transformatie ($x_k\, y_k = 1, k = 1, 2, 3, 4$) wordt omgezet in een ster (stralenschoof). Ik wil thans laten zien, hoe men een andere congruentie $[\varrho^3]$, eveneens door middel van een kubische transformatie, kan afbeelden op een bilineaire stralencongruentie.

§ 1. De bedoelde transformatie ontstaat op de volgende wijs. Drie kruisende rechten a_1, a_2, a_3 zijn de assen van vlakkeninvoluties met paren $\alpha_k, \alpha'_k\, (k = 1, 2, 3)$; aan het snijpunt P der vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ wordt het snijpunt P' der overeenkomstige vlakken $\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ toegewezen.

Voor een punt A_1 van a_1 is α_1 onbepaald; als beeld van A_1 kan elk punt der rechte t_{23} worden beschouwd welke de snijlijn is van de bij A_1 behoorende vlakken α'_2, α'_3. Aan de punten der *singuliere* rechte a_1 zijn dus toegevoegd de stralen van een quadratische regelschaar $(t_{23})^2$, welke a_2 en a_3 tot richtlijnen heeft.

Zij t een transversaal van a_1, a_2 en a_3, S het snijpunt der drie vlakken α'_k toegewezen aan de vlakken $\alpha_k \equiv t a_k$. Blijkbaar is S toegevoegd aan elk punt van t. De meetkundige plaats der *singuliere* punten S is een kubische ruimtekromme σ^3, waarvan elk punt wordt afgebeeld door een straal van de quadratische regelschaar $(t)^2$, welke a_1, a_2 en a_3 tot richtlijnen heeft.

Daar S, in het bijzonder, is toegevoegd aan de punten A_1, A_2, A_3 waarin t rust op a_1, a_2, a_3, is σ^3 de gedeeltelijke doorsnede van de drie regelscharen $(t_{23})^2, (t_{31})^2, (t_{12})^2$; deze hebben paarsgewijs een rechte a_k gemeen.

Als P de rechte r beschrijft, worden de bundels (α_k) projectief; ook de bundels (α'_k) worden nu projectief en brengen een kubische

ruimtekromme ϱ^3 voort, die het beeld is van de rechte r. Daar r van elke der regelscharen $(t_{kl})^2$ twee stralen snijdt, heeft ϱ^3 de rechten a_k tot koorden; zij rust in twee punten op σ^3, omdat r ook twee stralen t ontmoet.

Beschouwen wij nu de *bilineaire stralencongruentie* $[r]$, die twee der rechten t tot richtlijnen heeft. Door de kubische transformatie wordt zij omgezet in de congruentie $[\varrho^3]$, waarvan de krommen ϱ^3 door twee vaste punten S_1 en S_2 gaan en de drie vaste rechten a_1, a_2, a_3 tot bisecanten hebben [1]).

Omgekeerd, kan elke congruente $[\varrho^3]$ met twee basispunten S_1, S_2 en drie vaste bisecanten a_k op een bilineaire congruentie $[r]$ worden afgebeeld. Daartoe neme men twee transversalen t_1, t_2 der rechten a_k en bepale de vlakkeninvolutie om a_k door aan de beide vlakken $(a_k t_1)$ en $(a_k t_2)$ toe te voegen de vlakken $(a_k S_1)$ en $(a_k S_2)$.

§ 2. De kromme ϱ^3 zal ontaarden, zoodra de straal r op een der singuliere lijnen σ^3 of a_k rust.

Wanneer r door het punt S van σ^3 gaat, is haar beeld samengesteld uit de aan S toegewezen rechte t en een kegelsnede ϱ^2 door S_1 en S_2, die a_1, a_2 en a_3 snijdt. De meetkundige plaats der kegelsneden ϱ^2 is de dimonoïde van den vierden graad, Δ^4, welke drievoudige punten in S_1 en S_2 heeft, de rechten a_k bevat en in $S_1 S_2$ een dubbele torsale rechte bezit.

Het beeld van Δ^4 is het regelvlak $(r)^6$ met richtlijnen ϱ^3, t_1 en t_2, waarop t_1 en t_2 drievoudig zijn en dat de rechten a_k tot dubbele beschrijvenden heeft. Men kan dit controleeren door $(r)^6$ te combineeren met een kromme μ^3, die het beeld is van een rechte m.

Zal de straal r op a_1 rusten, dan moet hij behooren tot een der waaiers, die de punten $B'_1 \equiv a_1 t_1$ of $B''_1 \equiv a_1 t_2$ tot top hebben en tot de bilineaire stralencongruentie (1, 1) behooren. De eerste waaier ligt in het vlak $B'_1 t_2$; dit heeft tot beeld de regelschaar $(t_{23})^2$ verbonden met het vlak $S_2 a_1$. Voor $[\varrho^3]$ vindt men hieruit een bundel kegelsneden, welke S_2 en de doorgangen van a_2 en a_3 met het vlak $S_2 a_1$ tot basispunten heeft. Het vierde basispunt wordt ingesneden door de rechte b'_{23}, die, als transversaal uit S_1 over a_2 en a_3, het beeld is van het punt B'_1. Wij hebben hier dus een groep van ontaarde figuren, ieder samengesteld uit de rechte b'_{23} en een kegelsnede van den genoemden bundel.

---

1) Deze congruentie is het eerst onderzocht door M. STUYVAERT (Dissertation inaugurale, Gand 1902). Een andere behandeling van de „Congruentie van STUYVAERT" vindt men in het proefschrift van J. DE VRIES, Utrecht 1917, waar ook de litteratuur over bilineaire congruenties van kubische ruimtekrommen is vermeld.

Er zijn natuurlijk nog *vijf* hiermee analoge groepen, die afgebeeld worden door de waaiers welke hun toppen hebben in $B''_1, B'_2, B''_2, B'_3, B''_3$.

§ 3. Een ontaarding in drie rechten wordt afgebeeld door een straal van (1, 1), die de singuliere lijnen tweemaal snijdt. Dit is o.a. het geval bij de bisecante d van σ^3, die op t_1 en t_2 rust (en van a_1, a_2, a_3 verschilt). Haar beeld bestaat uit de rechte $d_{12} \equiv S_1 S_2$ en uit de twee transversalen t' en t'', die op d_{12}, a_1, a_2 en a_3 rusten, en de beelden zijn van de punten, waarin d op σ^3 rust.

Het beeld van den straal $B'_1 B''_2$ bestaat uit de snijlijn der vlakken α'_1 en α'_2, die overeenkomen met de vlakken $\alpha_1 \equiv a_1 B''_2$ en $\alpha_2 \equiv a_2 B'_1$, en uit de rechten b'_{23} en b''_{13}. Door combinatie van de punten B'_k en B''_l vindt men zoodoende *zes* uit drie rechten gevormde figuren ϱ^3.

De rechte b'_{23} ligt op Δ^4; zij bepaalt met S_2 een vlak; de daarin gelegen rechte door S_2 naar den doorgang van a_1 vormt met b'_{23} en de op haar rustende rechte t een figuur ϱ^3.

Er zijn blijkbaar vijf hiermede analoge figuren; de congruentie $[\sigma^3]$ bevat dus in het geheel *dertien* uit drie rechten gevormde exemplaren.

§ 4. De krommen van $[\varrho^3]$, die op een rechte l rusten, worden afgebeeld door de rechten r der (1,1), welke een kromme λ^3 snijden, die a_1, a_2, a_3 tot koorden heeft en σ^3 tweemaal ontmoet. Deze rechten r vormen een regelschaar van den zesden graad, $(r)^6$, met drievoudige richtlijnen t_1, t_2 en dubbele beschrijvenden a_k. De rechte r_0, die koorde is van λ^3, dus dubbele beschrijvende van $(r)^6$, heeft tot beeld een kromme ϱ_0^3, die l tweemaal ontmoet, dus dubbelkromme is van het beeld van $(r)^6$. Daar een willekeurige rechte dus slechts door *een* ϱ^3 tweemaal wordt gesneden, is $[\varrho^3]$ een *bilineaire* congruentie.

Het beeld μ^3 van een rechte m heeft op a_1 vier punten met $(r)^6$ gemeen, want die kromme snijdt de dubbelrechte a_1 in twee punten. Buiten de rechten a_k hebben μ^3 en $(r)^6$ nog zes punten gemeen; dus is het beeld van $(r)^6$ een oppervlak van den zesden graad, A^6, met drie dubbelrechten, a_k, en de dubbelkromme ϱ_0^3.

Legt men μ^3 door een punt van de rechte t_1 (die drievoudig is op $(r)^6$) dan bevat m nog slechts drie buiten de singuliere lijnen gelegen punten van A^6; hierop zijn S_1 en S_2 dus drievoudige punten.

Op A^6 liggen ook de zes rechten b (§ 2), als bestanddeelen van de ontaarde figuren, waarvan de kegelsneden ϱ^2 op l rusten.

§ 5. De hier gebruikte transformatie levert ook de afbeelding van een *andere* congruentie $[\varrho^3]$. Beschouwen wij eens het beeld van de ster die M' tot centrum heeft. Een straal r' door M' snijdt elk der regelscharen (t^2) en $(t_{ik})^2$ tweemaal, is dus het beeld van een kromme ϱ^3, door het vaste punt M, welke σ^3 en de rechten a_k tweemaal snijdt. Deze $[\varrho^3]$ is een bijzonder geval van een door VENERONI [1]) beschreven congruentie.

Door een punt gaat *een* ϱ^3 van deze congruentie. Een kromme μ^3, beeld van een rechte m, zendt *een* koorde door M'; dus is m koorde van *een* kromme ϱ^3. Ook deze $[\varrho^3]$ is dus *bilineair*.

Als r' de kromme σ^3 snijdt, bestaat ϱ^3 uit een rechte t en een ϱ^2 door M, die σ^3 tweemaal snijdt en op a_1, a_2, a_3 en t rust. De kegel k^3, die σ^3 uit M' projecteert, heeft met een μ^3 twee punten σ^3 gemeen; er zijn dus zeven ϱ^3, die op m rusten. De kegelsneden der bedoelde ontaarde figuren vormen dus een oppervlak ψ^7; hierop zijn a_1, a_2, a_3 dubbelrechten (elke rechte t bepaalt *een* punt S, dus een straal $M'S$, snijdt ψ^7 dus buiten a_k slechts in een punt) en σ^3 is een drievoudige kromme (t ontmoet drie ribben van k^3).

Het oppervlak ψ^7 wordt door de koorden van σ^3 op een vlak afgebeeld; het is dus een rationaal oppervlak en behoort tot de groep van homaloïden waarop ik in een mededeeling in Deel XXV, blz. 1414, der „Verslagen" heb gewezen.

Als r' op a_1 rust, ontaardt ϱ^3 in een rechte t_{23} (beeld van het punt $a_1 r'$) en een ϱ^2 van het vlak α, dat overeenkomt met het vlak $\alpha' \equiv M'a_1$. De kegelsneden ϱ^2 vormen een bundel, die tot basispunten heeft M, de doorgangen A_2 en A_3 van a_2 en a_3 benevens het snijpunt van α met σ^3, dat niet op a_1 ligt. Elke ϱ^2 is gekoppeld aan een rechte t_{23}, en deze rust op a_2, a_3 en op σ^3.

Er zijn dus in het geheel *vier* stelsels van samengestelde figuren ϱ^3.

De koorde van σ^3, die door M' gaat, is het beeld van een ϱ^3 samengesteld uit twee rechten t en de rechte door M, die hen snijdt, en tevens koorde is van σ^3.

De transversaal van a_1 en a_2 door M' is het beeld van een ϱ^3 gevormd door een rechte t_{23}, een rechte t_{13} en hun transversaal door M, die tevens op a_1 en a_2 rust.

De transversaal door M' over a_1 en σ^3 is het beeld van een ϱ^3 gevormd door een rechte t, een rechte t_{23} en hun transversaal door M, die bovendien op a_1 en op σ^3 rust.

Er zijn dus in het geheel *zeven* figuren ϱ^3, die uit drie rechten bestaan.

---

1) Rend. Palermo XVI, 209.

De krommen ϱ^3, welke op een rechte l rusten, worden afgebeeld door de ribben van den kegel, die de beeldkromme λ^3 uit M' projecteert. Daar deze door een μ^3 in negen punten wordt gesneden, vormen de door l gesneden krommen ϱ^3 een oppervlak Λ^9. Hierop zijn a_1, a_2, a_3 en σ^3 drievoudige lijnen, omdat elke rechte t_{kl} of t den kegel (M', λ^3) driemaal snijdt, terwijl het beeld der dubbelribbe van dien kegel dubbelkromme van Λ^9 is. Een willekeurige kromme van $[\varrho^3]$ heeft met Λ^9 op de singuliere lijnen 8×3 punten gemeen; dus is M drievoudig punt van Λ^9.

Physiologie. — K. J. FERINGA: „*Over de oorzaken van de emigratie der leucocyten*" [1]).

(Aangeboden door de Heeren H. J. HAMBURGER en E. D. WIERSMA.)

Door DE HAAN [2]) is een methode aangegeven, waardoor op een eenvoudige wijze, zonder het proefdier te schaden, herhaaldelijk groote hoeveelheden polynucleaire leucocyten kunnen worden verkregen. Hij spoot in de buikholte van zijn proefdieren vloeistoffen in, zooals stijfseloplossing in NaCl 0.9, NaCl 0.9 en andere voor het lichaam vrij indifferente vloeistoffen en verkreeg daardoor steeds een gelijksoortige emigratie van polynucleaire leucocyten.

Volgens deze methode is het onderzoek door mij systematisch voortgezet met een aantal verschillende vloeistoffen, met het doel een bepaalde chemische oorzaak voor de emigratie der leucocyten aan te toonen. Als proefdier werd het konijn gebruikt.

Om niet te uitvoerig te worden, wil ik van deze onderzoekingen hier slechts het resultaat mededeelen.

Welke vloeistoffen ook werden ingespoten: electrolyten, niet-electrolyten, min of meer physiologische vloeistoffen als RINGER's oplossing, ultrafiltraat van serum, steriel serum, olijfolie of paraffine, steeds trad een exsudaat op met emigratie van veel leucocyten. Het verloop van deze emigratie was in alle gevallen hetzelfde. *Op grond hiervan kwam ik tot de conclusie, dat men de verklaring der emigratie niet moet zoeken in een specifiek chemotactische werking door bepaalde stoffen uitgeoefend op de leucocyten.*

Er was evenwel nog een factor buiten beschouwing gebleven, waaraan toch voor verschillende levensprocessen, blijkens onderzoekingen van de latere jaren, een zeer belangrijke rol toekomt nl. *de concentratie der waterstofionen.*

Het leek mij niet van belang ontbloot te onderzoeken hoe het verloop was van de H-ionenconcentratie in de ingespoten vloeistof op verschillende tijdstippen na de injectie.

Er werd hiervoor gebruik gemaakt van de *indicatorenmethode.* Gebruikt werden *phenolrood* en *cresolrood,* door CLARK en LUBS [3]) aanbevolen.

---

[1]) Uitvoeriger mededeelingen zullen elders verschijnen.

[2]) J. DE HAAN, o.a. Acad. Proefschrift, Groningen 1920.

[3]) CLARK and LUBS, Journ. of bact. 2. *1.* 109, 191 (1917).

Eerst werden bepalingen gedaan in serum van veneus bloed en in normaal buiktranssudaat; de pH van serum was iets kleiner dan 7.6 en die van normaal buiktranssudaat 7.6.

Werden nu vloeistoffen in de buikholte ingespoten, dan was het resultaat altijd, dat na korten tijd ± $^3/_4$ uur, in het exsudaat een pH optrad van 7.2, onverschillig of de ingespoten vloeistof vooraf zuur of alkalisch was. Dit was voor alle ingespoten stoffen hetzelfde, ook voor sterk gebufferde vloeistoffen als serum. Hier duurt het alleen iets langer, voordat een pH van 7.2 is bereikt. Ook voor olie en paraffine-inspuitingen bleek hetzelfde te gelden; het afgecentrifugeerde vocht vertoonde een pH van 7.2.

Er blijkt dus *tusschen het bloed en het exsudaat constant een verschil van pH van* 0.3 *à* 0.4 *te bestaan.* Er is tevens geconstateerd, dat door het inspuiten van dezelfde vloeistoffen emigratie van polynucleaire leucocyten optreedt.

Er bestaat *nu alle aanleiding om die steeds voorkomende emigratie in verband te brengen met dit constante verschijnsel van de veranderde pH, dat hoe uiteenloopend de geinjiceerde vloeistoffen ook zijn, eveneens altijd wordt teruggevonden.*

We kunnen de vraag stellen, in hoeverre deze afwijkende H-ionenconcentratie direct de emigratie kan veroorzaken. Ik heb getracht deze vraag op die wijze op te lossen, dat de ingebrachte vloeistof door alkalitoevoeging kunstmatig op een pH van 7.6 of even daarboven werd gehouden en dan het resultaat van de emigratie te vergelijken met dat bij een controledier, waar het ingespoten vocht aan zichzelf werd overgelaten. Door een drietal dubbelproeven bleek mij, dat in het eerste geval geen emigratie van polynucleaire leucocyten optrad, daarentegen bij de controledieren wel.

Uit deze proeven blijkt, dat *de zuurgraad wel degelijk de reden is van het emigreeren der polynucleaire leucocyten*; dit is immers de eenige factor, die veranderd is bij de dubbelproeven.

We moeten ons nu afvragen, op welke wijze dit vastgestelde verschil in H-ionenconcentratie met het bloed de emigratie kan teweegbrengen. Het lag voor de hand, hier in de eerste plaats te denken aan potentiaalverschillen, die men kan verwachten tusschen vloeistoffen met verschillende H-ionenconcentratie; een zoodanig potentiaalverschil zou zeer goed een beweging van cellen in één richting in casu een emigratie kunnen teweegbrengen. Ik denk hierbij in analogie aan de bekende *kataphoretische verschijnselen*, die o.a. door HÖBER en zijn leerlingen vooral bij roode bloedlichaampjes zijn teruggevonden.

Het kwam mij gewenscht voor, in navolging van HÖBER kataphorese-

proeven te verrichten met roode bloedlichaampjes, poly- en mononucleaire leucocyten van het konijn, om te zien of zij zich verschillend gedroegen ten opzichte van den galvanischen stroom. Dit bleek niet het geval te zijn; alle drie begaven zich naar de anode, waren dus negatief geladen. Door toevoeging van zuur gelukte het alle drie om te laden; wanneer de pH lager dan 4.8 werd gemaakt, begaven ze zich naar de kathode.

In het lichaam, waar de pH altijd grooter is dan 4.8, zullen ze zich door den stroom altijd naar de anode laten bewegen. Hierdoor is dus het verschillend gedrag der verschillende soorten bloedlichaampjes bij de exsudatie niet te verklaren. Het is evenwel niet noodzakelijk daarom de mogelijkheid van een potentiaalverschil als oorzaak van het uittreden van de polynucleaire leucocyten te laten varen; immers naast een potentiaalverschil komen nog andere factoren in aanmerking, welke het al of niet emigreeren bepalen o.a. de oppervlakteeigenschappen ten opzichte van den capillairwand en de amoeboide beweeglijkheid. In het lichaam wordt daardoor de passieve kataphorese door deze oppervlakte-werkingen gecompliceerd, en deze zullen bij de verschillende cellen, al naar de samenstelling dezer cellen, het effect van de kataphorese verschillend kunnen doen uitvallen; dat al komt het niet tot emigratie, het kataphoretisch effect zelfs op roode bloedlichaampjes niet afwezig behoeft te zijn, blijkt uit de sterke opeenhooping van bloedelementen in de buikvaten.

Ik heb nu getracht potentiaalverschillen aan te toonen tusschen twee vloeistoffen met als eenigste verschil de H-ionenconcentratie. Daarvoor werd gebruik gemaakt van een zoogenaamde „*ölkette*". Het gelukte mij met *benzaldehyd* en *benzylalcohol* als *ölphase*, tusschen vloeistoffen met een pH van 7.2 en 7.6, potentiaalverschillen aan te toonen. Werd aan de ölphase lecithine of een mengsel van lecithine en cholesterine toegevoegd, dan steeg het potentiaalverschil aanmerkelijk, terwijl cholesterine alleen toegevoegd, alle potentiaal verschil deed verdwijnen.

Door deze proeven is het zeer waarschijnlijk gemaakt, dat tusschen het stroomende bloed en het exsudaat *door het verschil in pH ook een verschil in potentiaal* zal bestaan. Voorloopige proeven wezen ook wel in deze richting.

Er werd met onpolariseerbare electroden gevonden, dat onder normale omstandigheden het bloed, zij het ook weinig, positief is ten opzichte van de buikholte, terwijl er na inspuiting van een vloeistof in de buikholte, een potentiaalverschil in omgekeerden zin optreedt. Deze proeven moeten evenwel nog worden voortgezet.

Waar we gezien hebben, dat de bloedlichaampjes zich door electro-

motorische krachten laten bewegen, is het dus zeer aannemelijk, dat de polynucleaire leucocyten onder den invloed van het verschil in zuurgraad tusschen het bloed en het exsudaat, dat een potentiaalverschil in het leven roept, naar het exsudaat worden bewogen. Het afwijkende gedrag van de lymphocyten en vooral de roode bloedlichaampjes kan, zooals gezegd, op andere oppervlakte-eigenschappen dezer cellen berusten.

Samenvattend kunnen we dus constateeren, dat door injectie van welke vloeistoffen ook, gedurende geruimen tijd een verhoogde zuurgraad op de plaats van injectie kan worden aangetoond, waarvan op goede gronden mag worden aangenomen, dat ze een bepaalde richting aan de amoeboide beweeglijkheid der leucocyten geeft, welke tot uiting komt in de constant optredende emigratie der polynucleaire leucocyten.

Ik kan hier nog aan toevoegen, dat de verhoogde zuurgraad in elk geval 18 uren na de inspuiting van waterige vloeistoffen verdwenen is, daarentegen na olie langer gehandhaafd blijft; in overeenstemming daarmee is, dat alle verschijnselen er op wijzen, dat bij olie de emigratie veel langer voortduurt o.a. op grond van veranderingen in het bloedbeeld, waarop ik hier niet nader kan ingaan. Evenmin kan ik hier uitweiden over de gronden, waarop de verhoogde zuurvorming zelf berust. Ik kan hier alleen constateeren, dat hier geen overmatige ophooping van koolzuur aanwezig is. Er kan alleen gedacht worden aan een vermindering van de normale alkalireserve onder den invloed van de vorming van andere zuren dan koolzuur.

Van groot belang is nu, of we de gevolgtrekkingen, die we hebben gemaakt voor het uittreden van leucocyten in steriele abscessen en exsudaten, ook in het algemeen mogen toepassen op elke verplaatsing van leucocyten door het lichaam b.v. op het uittreden van leucocyten in exsudaten van infectieusen oorsprong en op het uittreden normaal en pathologisch van de witte bloedlichaampjes uit het beenmerg in de bloedbaan. Wat het laagste betreft, kunnen we ons zeer goed voorstellen, dat de normale aanvulling van de polynucleaire cellen in het bloed vanuit het beenmerg eveneens tot stand komt onder den invloed van een potentiaalverschil tusschen beenmerg en bloed. Het zou nu eveneens denkbaar zijn, dat wanneer die toevoer uit het beenmerg abnormaal verloopt, zooals in gevallen van *leukaemie*, er een stoornis is in de verhouding van de pH tusschen het bloed en het beenmerg. Eveneens is het van belang te onderzoeken, waaraan het is toe te schrijven, dat bij heftige vaak doodelijk verloopende infecties, het beenmerg niet reageert op den prikkel van ontsteking, waarom

geen leucocyten naar de plaats van de ontsteking worden gevoerd. Het is niet onmogelijk, dat een gemis aan potentiaalverschil tusschen beenmerg en bloed of tusschen bloed en ontstekingshaard, de emigratie van leucocyten onmogelijk maakt. Daarbij moet tevens in het oog gehouden worden, in hoeverre de verdeeling in het lichaam van *lecithine* en *cholesterine* misschien van gewicht kan zijn voor het ontstaan van electrische stroomen; juist in den laatsten tijd is van verschillende zijde[1]) op de beteekenis van een juiste verhouding dezer stoffen voor verschillende functies van het lichaam gewezen. Verder hebben wij tevens gezien, dat cholesterine toegevoegd aan een tusschenphase tusschen twee vloeistoffen met een verschillende H-ionenconcentratie, een dergelijke isolatie tot stand bracht, dat geen electrische stroom ontstond. Een dergelijke isolator zou dus ook in het lichaam het optreden kunnen beletten van een electrischen stroom.

Alleen voor zoover betreft etteringen van acute ontstekingsprocessen heb ik tot nu toe kunnen onderzoeken in hoeverre de zuurgraad hier een rol speelt. Naar analogie van wat we gezien hebben bij de steriele exsudaten mogen we verwachten, dat in etter of exsudaten van ontstekingachtigen aard, waarin overwegend polynucleaireleucocyten voorkomen, een pH zal bestaan, die belangrijk kleiner is dan die van het stroomende bloed. Komen alleen mononucleaire leucocyten in het exsudaat of in den etter voor, dan zal de pH zeer weinig of niet moeten afwijken van die van het bloed of het bloedserum. Het is dus te verwachten, dat by acute etteringsprocessen in den etter een pH bestaat veel lager dan die van het serum. Bij oude etteringen vooral daar, waarin geen polynucleaire leucocyten meer voorkomen, zal het verschil in pH met het bloed veel kleiner moeten zijn. Ook bij tuberculeuse etter, waarin alleen mononucleaire leucocyten voorkomen, is niet te verwachten dat een groot verschil in pH met het bloedserum zal gevonden worden.

De pH van menschelijk bloedserum werd weer bepaald met de indicatorenmethode. Hierbij stuitten wij op groote moeilijkheden door de gele kleur, die meestal aan het serum toekomt en de groote vetrijkdom, die soms aanwezig was. In overeenstemming met de waarden door Evans[2]) met indicatoren vastgesteld, vonden wij ook in menschelijk serum een pH van ± 7.6.

Onderzocht werd de etter uit een accuut pleuraempyeem. Het van den etter afgecentrifugeerde vocht had een pH van 6.9. De stinkende etter bevatte veel streptococcen en naast mononucleaire veel polynucleaire leucocyten en resten daarvan.

Etter van een acuut zich verheffend kaakabsces had een Ph van 7, naast mononucleaire leucocyten kwamen ook hier veel polynucleaire leucocyten en resten daarvan in den etter voor.

Bij een streptococcenmeningites had het cerebrospinaalvocht een pH van 7.3 en bevatte vrij veel leucocyten, waarvan 60 % mononucleaire en 40 % polynucleaire leucocyten. Den volgenden dag opnieuw gepuncteerd was het punctievocht veel

---

[1]) Zie o.a. Brinkman en van Dam, Studien zur Biochemie des Phosphatide und Sterine 1—3. Biochem. Zeitschr. bnd. 108, H. 1/3 1920.

[2]) C. Lovatt Evans, The Journ. o. Physiol. 54, blz. 167 en 353.

troebeler; de pH was toen 7.2 ruim. De verhouding der soorten leucocyten was nu veranderd ten guuste der polynucleaire cellen nl. mononucleaire leuc. 5 % en polynucleaire leuc. 95 %.

Bij deze onderzoekingen stemt dus de geconstateerde pH overeen met het aanwezig zijn van polynucleaire leucocyten in den etter of in het exsudaat.

SAMENVATTING.

1. Voor het tot stand komen van de *emigratie van leucocyten uit de bloedbaan spelen chemotactische eigenschappen van bepaalde stoffen geen rol.* De emigratie verloopt op geheel dezelfde wijze van welken aard ook de stoffen zijn, welke ter verkrijging van het exsudaat in de buikholte worden ingespoten. Ook aan *vet en lipoiden* kan geen afzonderlijke beteekenis worden toegekend.

2. Wat betreft de chemische samenstelling van het zich vormende exsudaat bleek, dat deze in korten tijd nadert tot die van het normale weefselvocht.

3. *De ingespoten vloeistof verkrijgt zeer spoedig een verhoogden zuurgraad ten opzichte van het bloed en het normale weefselvocht*; onafhankelijk daarvan of ze bij het inbrengen zuur of alkalisch was, ontstaat een concentratie van waterstofionen van ongeveer pH 7.2, terwijl de normale reactie van bloed en weefselvocht bedraagt 7.6.

4. *Deze verhoogde zuurgraad moet aansprakelijk worden gesteld voor de emigratie*; *immers de emigratie blijft uit, als het tot stand komen van de zure reactie wordt tegengegaan.*

5. In overeenstemming hiermee is ook in *ontstekingsabscessen* de reactie van het vocht ten opzichte van het bloed duidelijk zuurder.

6. Het is mogelijk *de emigratie te verklaren als gevolg van het potentiaalverschil,* dat onder den invloed van het verschil in concentratie van H-ionen tusschen bloed en ingespoten vloeistof tot stand komt, in den zin van een *kataphoretische werking.*

7. Gewezen wordt op de mogelijkheid, dat ook bij andere abnormale ophoopingen van leucocyten in het lichaam zooals bij leukaemie, overeenkomstige factoren een rol spelen.

23 Februari 1922. *Physiologisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen.*

Natuurkunde. — J. M. BIJVOET en A. KARSSEN: „*Onderzoek met Röntgenstralen naar den bouw der kristallen van lithium en eenige zijner verbindingen met lichte elementen* II. *Lithiumhydride*".

(Aangeboden door de Heeren P. ZEEMAN en W. H. JULIUS).

1. *Inleiding.* Het onderzoek met Röntgenstralen naar den bouw van lithiumhydride is aangevat naar aanleiding van de door MOERS[1]) getrokken analogie tusschen lithiumhydride en de heteropolaire alkalihalogeniden.

2. *Opnamen.* De opnamen werden gemaakt als aangegeven in onze vorige mededeeling[2]). De moeilijkheid deed zich voor, dat het hydride na de belichtingen 15 à 20 gewichtsprocenten in gehalte was achteruitgegaan. De parasiteerende lijnen werden geëlimineerd: door vergelijking van opnamen van praeparaten van afnemend gehalte (de plaats der LiH-lijnen bleek onafhankelijk van de verweringsgraad, dus geen mengkristalvorming); door opname van een grof gekristalliseerd, niet-gedraaid praeparaat, waarbij de interferentielijnen van LiH door stippen van grootere intensiteit zich duidelijk onderscheidden; door identificeering der parasiteerende lijnen als afkomstig van LiOH).

3. *Berekening.* In de tabel zijn aangegeven voor LiH de waarden van $10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ voor de middens der α-lijnen. Blijkens het optreden van een factor $77{,}5 \pm 0{,}5$ is LiH regulair en de ribbe van de elementair-cel $a = 4{,}10 \cdot 10^{-8}$ cm. Met gebruikmaking van de dichtheid volgens MOERS, mol. gew., getal van AVOGADRO en golflengte $Cr_{K\alpha}$ (resp. 0,816; 7,94, $0{,}6062 \cdot 10^{24}$ en $2{,}284 \cdot 10^{-8}$) wordt uit dezen gemeenschappelijken factor voor n, het aantal deeltjes per elementair-cel, berekend 4,30. Dit wijst op $n = 4$, wat, evenals het

---

[1]) MOERS, Z. f. allg. u. anorg. Chem. **113**, 179, (1920).
NERNST, Z. f. Elektrochemie **26**, 323 en 493 (1920).

[2]) BIJVOET en KARSSEN, deze Verslagen **29**, 1208, (1921).

ontbreken van de vlakken met gemengde indices, met de vermoede NaCl-structuur in overeenstemming is. Voor $n = 4$ wordt uit den factor voor de dichtheid gevonden 0,76 ± 0,01 [1]). Alle verdere kristallographische gegevens ontbrekend, hebben wij er ons toe bepaald na te gaan, of bij een aan NaCl of ZnS analogen kristalbouw een electronen-groepeering te vinden is, die aansluiting geeft aan de gevonden intensiteiten der reflecties.

De tabel geeft de waargenomen en berekende intensiteiten, waarbij slechts die factoren, welke sprongsgewijze de intensiteit als functie van Σh^2 doen veranderen, in aanmerking genomen zijn, nl. vlakkenaantalfactor en structuurfactor, waarin ook de invloed der electronenconfiguratie opgenomen is. Voor deze zijn verschillende benaderende onderstellingen geprobeerd. We hebben nagegaan de mogelijkheid, dat het valentie-electron blijft bij zijn moeder-kern (atoom-net); dat het Li zijn valentie-electron heeft afgestaan aan de waterstof (ion-net) [2]); dat binding van Li en H plaats vindt door ringen van electronen rondloopend om de verbindingslijn in vlakken loodrecht op de (elkaar niet snijdende) trigonale assen halverwege de Li- en H-kernen (bindingskringen; men kan langs een trigonale as gaande twee-electronen-ringen denken tusschen Li en H: molekuul-net, geval A; of één-electron-ringen tusschen Li en H zoowel als H en Li, geval B).

Voor de banen der electronen is ondersteld: 1°. de electronen zoo dicht om hun kern, dat ze in één punt gedacht kunnen worden (punten; reflecteerend vermogen evenredig met aantal electronen); 2°. dat de verbindingslijn van kern en electron van een bepaalde grootte ϱ is en gemiddeld over het gedeelte van het kristal, dat bij de interferentie samenwerkt, gelijkelijk alle orienteeringen heeft (sferen; verzwakkingsfaktor voor een dergelijk electron $\dfrac{\sin 2\pi \frac{\varrho H}{a}}{2\pi \frac{\varrho H}{a}}$, waarin $H = \sqrt{\Sigma h^2}$ [3])); en 3°. dat deze verbindingslijnen liggen in vlakken loodrecht de elkaar niet snijdende trigonale assen en daarin gemiddeld over het samenwerkende gedeelte alle richtingen gelijkelijk voorkomen (ringen: verzwakkingsfactor $J_0\left(2\pi \frac{\varrho H}{a} \sin\gamma\right)$, waarin J_0

[1]) Verontreinigingen zijn op deze dichtheid van geen invloed, daar geen mengkristalvorming optreedt.

[2]) Ook is beschouwd het onwaarschijnlijker geval Li–H+.

[3]) Vgl. Kolkmeyer, deze Verslagen 28, 774 (1920).

Nummer.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (waargenomen).	Vlakkenindices.	Waargenomen Intensiteiten	Berekende Intensiteiten.															
				Punten.				Sferen [1].				Ringen [1].				Bindings-kringen.		Ringen [2].
				NaCl-str.		ZnS-str.		NaCl-str.		ZnS-str.		NaCl-str.		ZnS-str.		NaCl-str.		NaCl-str.
				ionen.	atomen.	i.	a.	i.	a.	i.	a.	i.	a.	i.	a.	A.	B.	i.
1	232	*111*	z	0	32	64	80	7	26	36	52	7	26	37	53	37	32	10
2	312	*200*	ms	96	96	0	24	40	51	8	18	38	50	9	18	16	16	30
3	616	*220*	ms	192	192	192	192	36	56	36	56	38	57	38	57	39	39	35
4	853	*311*	zs	0	96	192	240	94	55	70	64	99	54	71	62	102	96	70
5	934	*222*	s	128	128	0	32	14	21	31	17	19	56	25	19	34	35	42

[1]) Genomen is volgens Bohr, Phil. Mag. [VI] 26, 490 (1913).
Straal binnenring Li = 0.20 Å
„ buitenring Li = 0,65 „
„ H -ring = 0,55 „
„ H^--ring 0,73 „

[2]) Genomen is
Straal Li^+-ring = 0,05 a
„ H^--ring = 0,6 a

de Besselsche functie van de orde 0 en γ de hoek tusschen baan- en netvlak [1]). Eveneens zijn bij de bindingskringen slechts cirkelvormige banen beschouwd, en is ook hier afgezien van phasenverbanden (verzwakkingsfactor als onder 3°) [2]).

De invloed der warmtebeweging, waarvan voor de verschillende electronen niets bekend is, werd buiten beschouwing gelaten. De straal van den betrekkelijk kleinen binnenring van Li is steeds gelijk genomen aan de door BOHR [3]) gegeven waarde; voor alle genoemde onderstellingen is nagegaan welke waarden voor de stralen der overige banen de berekende intensiteit aan de waargenomen deden aansluiten. Ten slotte bleek de onderstelling „ringen, $\varrho_{H-} = \pm 5/6$ maal de straal van een tweekwantigen ring bij een vrij H^--ion" de beste aansluiting te geven. Eenige der berekende intensiteiten zijn weergegeven en wel voor de door BOHR gegeven waarden van ϱ, benevens in de laatste kolom het aan de waarnemingen aansluitend geval $\varrho_{H-} = \pm 0{,}6a$ en $\varrho_{Li+} = \pm 0{,}05a$.

In hoeverre inachtneming van de hier verwaarloosde factoren, als warmtebeweging en het optreden van niet-cirkelvormige banen, de hier getrokken conclusie kan beïnvloeden, moet op het oogenblik in het midden gelaten worden.

4. *Samenvatting.* Het Röntgenogram van lithiumhydride (methode DEBYE-SCHERRER) is met K_{Cr}-stralen opgenomen. LiH blijkt regulair te kristalliseeren met 4 LiH per elementair-cel. [Ribbe a = 4, 10. 10^{-8} cm.]. De dichtheid wordt gevonden op 0,76 ± 0,01. Op de aangenomen grondslag der berekening bleek het best te voldoen: NaCl-structuur met positieve Li-ionen en negatieve H-ionen; stelsels van twee-electronen-ringen zoowel om Li- als H-kernen met stralen resp. ± 0,05*a* en ± 0,6*a*, waarvan de vlakken loodrecht staan op elkaar niet snijdende trigonale assen.

Ten slotte danken wij Prof. SMITS ten zeerste voor de ondervonden groote belangstelling en medewerking.

Laboratorium voor algemeene en anorganische Scheikunde.
Amsterdam, 15 Februari 1922.

[1]) Vgl. COSTER, deze Verslagen **28**, 391 (1919).

[2]) Bij de berekening van COSTER over de bindingskringen van diamant is dit ook ingevoerd, terwijl KOLKMEYER aan zijn berekeningen een ongestoord phasenverband ten grondslag legt.

[3]) BOHR, Phil. Mag. (VI) **26** 490 (1913).

Natuurkunde. — A. MICHELS: *„Ontmengingsverschijnselen bij het stelsel Isobutylalcohol en water.”* (Tiende publicatie van onderzoekingen verricht met ondersteuning van het v. D. WAALS-fonds).

(Aangeboden door de Heeren P. ZEEMAN en J. P. KUENEN).

Vermoed werd, dat bij bovengenoemd stelsel het geval zich zou voordoen, waarbij volgens de theorie van v. D. WAALS een maximum der dampdruk kromme door de ontmengingskromme zou heenschuiven. (Verg. v. D. WAALS—KOHNSTAMM Therm. II pag. 389).

Bepaald werden de $P.T.$, de $T.X.$ en de $P.X$ der driephasenlijn benevens de dampdrukkrommen van 60° tot 140°. Als boven kritisch eindpunt werd vastgesteld

T 132.8 P 332.5 X 0.37

terwijl eenige gegevens over de $P.T$ projectie der plooipuntlijn werden verzameld.

Hierbij bleek dat de dampdruklijnen wel een maximum vertoonen, de juiste ligging van dit maximum was echter slecht vast te stellen, zoodat het nog niet heeft mogen gelukken direct experimenteel na te gaan of overeenkomstig de theorie van v. D. WAALS het maximum der dampdruklijnen ergens de driephasenlijn treft, of dat men een gewoon samenvallen van het maximum met het B. K. E. moet aannemen, zooals wel eens wordt beweerd.

Gelijktijdig kon nog worden vastgesteld: dat de mengbaarheid aan de waterrijke zijde een minimum bezit bij $X = 0.07$ en T ongeveer 58° (X uitgedrukt in gewichts %),

dat het kookpunt van zuivere isobutylalcohol is te stellen op 107.47 en de dichtheid op 0.8197.

opvallend was de nauwkeurigheid waarmede de middellijn in de Tx-figuur recht liep. Dit kon onderzocht worden over een traject van 132° tot —10°.

een uitvoeriger mededeeling over het onderzoek zal verschijnen in de „Archives Neerlandaises”.

Biochemie. — K. LANDSTEINER: „*Onderzoekingen over anaphylaxie door azoproteinen*".

(Aangeboden door de Heeren C. H. H. SPRONCK en C. EIJKMAN).

De door mij aangegeven methoden tot het verkrijgen van immuun sera, welke op bekende chemische groepen ingesteld zijn, bernsten op het gebruik maken van antigenen, die bestaan uit eiwit, waarin door chemische binding stoffen van eenvoudige chemische constitutie zijn ingevoerd [1]).

Zooals reeds in een vorige mededeeling vermeld werd, ligt het voor de hand te onderzoeken, of niet met de bij deze immuniseeringsproeven gebruikte verbindingen anaphylaxie kan worden teweeggebracht en tevens na te gaan welken invloed op de anaphylaxie (sensibiliseering en shock) de twee deelen van het antigeen, n.l. het protein en de daarmee verbonden eenvoudige stoffen, kunnen uitoefenen. Het is duidelijk, dat het onderzoek van deze zaken van belang is voor de theorie der immuniseering en anaphylaxie en voor de kennis der hypersensibiliteit tegen stoffen van eenvoudige chemische samenstelling (cf. DOERR) [2]).

De proeven betreffende dit onderwerp, welke thans worden meegedeeld [3]), maken deel uit van een grootere serie onderzoekingen, waarvan de verdere bewerking door bijzondere omstandigheden vertraging zal ondervinden.

Cavia's werden gesensibiliseerd door injecties met azoprotein [4]) bereid uit *paarde*serum en p-arsanilzuur (1 gr. atoxyl op 100 c.c. serum).

Na eenigen tijd werd een reinjectie verricht met een azoprotein uit p.-arsanilzuur en *kippen*serum. Bij het werken met een aantal andere azoproteinen werd de moeilijkheid ondervonden, dat deze bij intraveneuze injectie primair te toxisch bleken te zijn.

Het resultaat van dit onderzoek was het volgende:

Het gelukte niet zoo gemakkelijk een anaphylactischen toestand bij de caviae teweeg te brengen als dat bij gebruik van gewone

---

1) Zeitschr. f. Immun. **26**, pag. 258 (1917), Biochem. Zeitschr. **86**, pag. 343 (1918).

2) DOERR, Schweiz, med. Wochenschr. 1921. No. 41.

3) Gedetailleerde opgaven zullen later volgen.

4) l. c. Bioch. Zeitschr. **86**, pag. 359.

eiwit-praeparaten het geval is. In de hieronder te vermelden proeven was voorbehandeling met drie intraperitoneale injecties der azoproteinen — overeenkomend met 0,5—1 c.c. serum — noodig om een duidelijke sensibiliseering te verkrijgen.

Bij 14 op deze wijze gesensibiliseerde caviae werd een intraveneuse reinjectie verricht (per 500 gram dier 1—2 c.c. azoprotein [1]) Van deze 5 dieren stierven 5 na enkele minuten, 3 hadden zware, 5 lichte verschijnselen van anaphylactische shock. Negen controle dieren, die op dezelfde wijze en met dezelfde dosen werden ingespoten vertoonden geen anaphylactische verschijnselen.

Bij 5 caviae, die eveneens met een azoprotein uit paardeserum + arsanilzuur waren voorbehandeld, werd bij de reinjectie ingespoten een azoverbinding uit tyrosine en p. arsanilzuur; geen dezer dieren vertoonden eenige anaphylactische verschijnselen; werd echter een uur later bij deze caviae ingespoten het azoprotein uit kippeserum + arsanilzuur, dan veroorzaakte dit geen shock-verschijnselen. Als controle hierop werden 3 voorbehandelde dieren ingespoten met een verbinding van tyrosine + metanilzuur. Deze bleken nog gevoelig te zijn voor de injectie met de kippeserum-arsanilzuur verbinding.

Uit de vermelde experimenten blijkt dat:

Caviae voorbehandeld met een azoprotein uit paardeserum + arsanilzuur vertoonen anaphylactische verschijnselen na reinjectie met een ander azoprotein, dat dezelfde eenvoudige chemische groep bevat (kippeserum + arsanilzuur), niet echter na reinjectie met een binding van arsanilzuur aan een stof (tyrosin) van eenvoudige samenstelling. Deze laatste binding (tyrosin-arsanilzuur) bleek echter de caviae te kunnen desensibiliseeren.

Den Haag. *Laboratorium R. K. Ziekenhuis.*

[1]) Bereid als aangegeven in Biochem. Zeitschr. 86, pag. 362.

Bacteriologie. — J. W. Janzen en L. K. Wolff: „*Studies over den bacteriophaag van* d'Herelle".

(Aangeboden door de Heeren C. Eykman en C. H. H. Spronck).

I. *De bacteriophaag bij febris typhoidea.*

Het is ons gelukt dezen bacteriophaag in de faeces van genezende typhuslijders aan te toonen, gelijk ook d'Herelle heeft beschreven. Indien de opvattingen van d'Herelle juist zijn, moet het mogelijk wezen, het proces van de febris typhoidea gunstig te beinvloeden door toediening van bacteriophagum antityphoideum.

Wij hebben dit in een drietal gevallen geprobeerd en misschien eenig gunstig resultaat gezien, niet echter een frappant succes. De verklaring hiervoor zou kunnen gezocht worden in het feit, dat onze bacteriophaag toevallig niet ingesteld was op de bacterie, die de ziekte veroorzaakte bij deze patiënten. Het leek ons de moeite waard dit systematisch te onderzoeken. Wij hebben hiervoor gebruik kunnen maken van drie bacteriophaagstammen, waarvan twee stammen uit de faeces van genezende typhuslijders, de derde uit de faeces van een gezond persoon, die 40 jaar geleden typhus had gehad. Wij hebben de werking van deze bacteriophagen onderzocht tegenover 17 typhusstammen, waarvan 15 uit de verzameling van het Hygiën. Laborat. en de twee andere uit het bloed van de patiënten, waarvan ook de bacterioph. afkomstig was. Wij hebben steeds onderzocht de opheldering van de bouillon, die door 6 uur oude typhusbacillen uit agarculturen zwak troebel was gemaakt, de remming van den groei van typhusbacillen in bouillon en eindelijk de vorming van eilandjes op de agarplaat (Plages).

Waaraan moet nu dit verschillend gedrag geweten worden?

Men zou kunnen meenen, dat de onbeïnvloede typhusstammen zgn. resistente, bacteriophaagvaste stammen waren.

Voor enkele, die door geen der drie bacteriophaagstammen worden beïnvloed, zou dit mogelijk zijn (3, 8, 20).

Maar verder zien wij, dat de bacteriestam, die door de eene bacteriophaag wordt beïnvloed, door de andere onbeïnvloed wordt gelaten en omgekeerd.

TABEL.

1. Opheldering van de in de bouillon verdeelde typhusbacillen.
2. Remming van de groei van typhusbacillen.
3. Vorming van eilandjes op de agarplaat, waarop uit buisje 1 was uitgestreken.

	Bacteriophaag Wi.			Bacteriophaag Sm.			Bacteriophaag Re.		
yphusstam.	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Sm.	±	++++	++++	++++	++++	++++	—	+	++++
Wi.	++++	++++	++++	±	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	+++	++++	—	+++	++++
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	++++	++++	++++	—	+++	++++	±	++	++++
15	—	±	++++	—	—	++++	—	++	++++
19	—	±	++++	—	—	++++	—	—	++++
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	++++	++++	++++	—	+++	++++	—	—	—
24	—	++	++++	—	—	—	—	—	—
25	++++	++++	++++	—	+++	++	—	+++	++++
26	++++	++++	++++	++	+++	++++	++	++++	++++
27	—	±	++++	—	—	—	—	—	—
29	—	++++	++++	—	—	—	—	—	—
31	—	±	++++	±	++	++++	—	++++	++++
32	++++	++++	++++	—	+++	++++	—	++	++++

Bacteriophaag Wi negatief ten opzichte van 1, 3, 8, 20
Bact. Sm „ „ „ Wi, 3, 8, 20, 27, 29
Bact. Re „ „ „ Wi, 3, 8, 20, 23, 24, 27, 29

Door agglutinatie met een hoogaggl. paardenserum (Sächs Serumwerk) was geen verschil tusschen de stammen aan te toonen; alle agglutineerden duidelijk tot $^1/_{40000}$.

Het zal dus noodig zijn een bacteriophaag te vinden of te bereiden, die ook op de negatieve stammen inwerkt.

Voorloopig is het ons in vitro niet gelukt, om den bacteriophaag aan te passen aan deze stammen. Wij zullen dus moeten wachten, tot een nieuwe bacteriophaag gevonden wordt, die deze leemte

aanvult; men kan dan desnoods een mengsel van de verschillende bacteriophagen toedienen.

Wij hebben ons kunnen overtuigen, dat bij een dosis van 10 ccM. bacteriophaag per os, den volgenden dag reeds in de faeces de bacteriophaag aanwezig was bij twee typhuspatiënten, die er van te voren geen bezaten.

D'HERELLE heeft aangetoond, dat de bacteriophaag niet geabsorbeerd wordt door vreemde bacillen waarop hij niet werkt.

Onze bacteriophaag werd echter wel geabsorbeerd door levende typhusbacillen, waarbij hij noch remming noch eilandvorming geeft.

Februari 1922. *Amsterdam. Hygienisch Laboratorium der Universiteit.*

Voor de boekerij wordt door den Secretaris ten geschenke aangeboden, namens den Heer TH. E. DE JONGE COHEN:

1. een exemplaar van diens dissertatie: „*Die Kronenstruktur der unteren Prämolaren und Molaren*";

2. een exemplaar van zijne bewerking van „*Mühlreiter's Anatomie des menschlichen Gebisses*", 4[te] Auflage.

Ten slotte deelt de Voorzitter mede dat de *vereenigde vergadering* der Afdeelingen zal gehouden worden op den dag der eerstvolgende *vergadering van de Wis- en Natuurkundige Afdeeling*, den **25 Maart** a.s. De verdeeling der werkzaamheden zal dan zijn als volgt: 's voormiddags 10 uur vergadering der *Afdeeling*; 's namiddags 12½ uur *vereenigde* vergadering der Afdeelingen.

De vergadering wordt gesloten.

---

28 Maart 1922.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 25 MAART 1922.

DEEL XXXI.

N°. 3.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.
Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.

De Voorzitter begroet den Correspondent, den Heer DE VOGEL, en hoopt, dat hij, gedurende zijn verblijf hier te lande dikwijls de vergaderingen der Akademie zal bezoeken.

Ingekomen zijn:

1°. Kennisgeving van de heeren W. EINTHOVEN, MAX WEBER en F. M. JAEGER dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 22 Maart 1922 n°. 1146 Afd. K. W. met bericht, dat eventueele aanschaffing van de berekeningstabellen, uitgegeven door het „Bundesvermessungsamt", behoort bestreden te worden uit het gewone crediet der Akademie.

3°. Missive van de Nederlandsch-Indische Sterrenkundige Vereeniging te Malabar (Java) d.d. 6 Februari 1922, waarin de ontvangst bericht wordt van het schrijven der Afdeeling Wis- en Natuurkunde d.d. 28 December 1921 n°. 72.

4°. Missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen d.d. 13 Maart 1922 n°. 1115 K. W., houdende toezending eener beschikking, waarbij de Heer A. G. KOENDERS is benoemd tot ambtenaar van administratie aan de Akademie.

Alvorens tot de rondvraag over te gaan richt de Voorzitter een woord van welkom tot het correspondeerend lid, den Heer WENCKEBACH en spreekt den wensch uit dat deze, gedurende zijn verblijf hier te lande, de vergaderingen der Akademie dikwijls met zijne tegenwoordigheid zal vereeren.

Physiologie. — H. J. HAMBURGER en RUDOLF J. HAMBURGER: *„Over de beteekenis der Calcium- en Kalium-ionen voor het kunstmatig oedeem en voor de vaatwijdte".*

In de laatste jaren zijn in het Groningsch Physiologisch Laboratorium een reeks van onderzoekingen uitgevoerd, waaruit o.a. is gebleken, dat de vloeistof, die SIDNEY RINGER bij zijn klassieke onderzoekingen aan het kikvorschhart gebruikte, niet doelmatig is voor andere organen van den kikvorsch. Gelijk bekend is, heeft deze vloeistof de samenstelling NaCl 0,7 %, $NaHCO_3$ 0,02 %, $CaCl_2 \cdot 6$ aq. 0,04 % en KCl 0,01 %. Vooreerst vonden HAMBURGER en BRINKMAN [1]) dat, wanneer men deze vloeistof na bedeeling met een weinig glucose door de glomeruli laat stroomen, het glomerulusepithelium alle glucose doorlaat. Door systematisch onderzoek konden zij echter de doorstroomingsvloeistof zoodanig wijzigen, dat het glomerulusepithelium de eigenschap verkreeg, de physiologische hoeveelheid glucose (0,06—0,07 %) terug te houden. Deze doorstroomingsvloeistof had de volgende samenstelling: NaCl 0,5 %, $NaHCO_3$ **0,2—0,285** %, $CaCl_2 \cdot 6$ aq 0,04 %, KCl 0,01 %. Ook voor andere organen van den kikvorsch werd de meest physiologische vloeistof langs systematischen weg gezocht (voor de maagbewegingen bij prikkeling van den N. vagus [2]), voor bewegingen van het rectum [3]), voor vorming en oplossing van galsteenen) [4]). Al deze onderzoekingen hebben aangetoond, dat de doelmatigheid van de doorstroomingsvloeistof beheerscht wordt door het gehalte aan vrije calcium-ionen [5]). Ook bij warmbloedige dieren bleek de Ca-ionen-concentratie een overwegenden rol te spelen: wij denken aan de onderzoekingen over haemolyse [6]) en aan het ontstaan van spasmophile verschijnselen door vermindering der Ca-ionen-concentratie van het bloed [7]). Dit Ca-ionengehalte zelf wordt

[1]) H. J. HAMBURGER en R. BRINKMAN, Zittingsverslagen van 27 Jan. en 29 Sept. 1917; zie ook Biochem. Zeitschr. 88, 97, 1918.

[2]) BRINKMAN en VAN DAM, Zittingsverslag v. 18 Dec. 1920.

[3]) Demonstratie van VAN CREVELD op den Physiologendag in Amsterdam op 22 Dec. 1921,

[4]) BOLT en HEERES, Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 65, 2e helft, Nr. 10, 1921. Ook Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. (nog niet verschenen).

[5]) Zie ook H. J. HAMBURGER, Permeability in Physiology and Pathology, Lancet 2, 1055, 1921.

[6]) BRINKMAN, Biochem. Zeitschr. 95, 101, 1919.

[7]) VAN PAASSEN, Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 65, 2e helft, nr. 17, 1921.

weder beheerscht door de concentratie van het $NaHCO_3$ en de H-ionenconcentratie.

Wat den invloed der concentratie van de Ca-ionen op de permabiliteit van het glomerulusepithelium betreft, gaat deze zoo ver, dat bij doorstrooming van de nier zelfs met een *kaliumvrije* vloeistof nog retentie van de physiologische hoeveelheid glucose kon worden waargenomen [1]).

Bij dezen stand van zaken scheen het interessant te onderzoeken, *met welke vloeistof het vaatsysteem van den kikvorsch doorstroomd moest worden, zonder dat oedeem in het achterbeen optrad.*

Tot dit onderzoek bestond des te meer aanleiding, daar voor eenige jaren GUNZBURG [2]) in het Utrechtsch Physiologisch Laboratorium zich met deze vraag heeft beziggehouden. Hij vond namelijk, dat bij doorstrooming van het vaatsysteem van den kikvorsch met de doorstroomingsvloeistof, zooals RINGER die gebruikt had voor het hart en waarvan het karakteristieke onderscheid met de onze daarin gelegen was, dat $NaHCO_3$ 0,02 °/₀ was gebruikt in plaats van 0,2 °/₀—0,285 °/₀, KCl 0,01 °/₀ *on*ontbeerlijk was om oedeem te voorkomen. Wel echter ontstond dus in GUNZBURG's proeven oedeem, wanneer in deze vloeistof het K was weggelaten of in te groote hoeveelheid aanwezig was. In plaats van K, kon hij ook Uranium, Thorium of Rubidium in bepaalde hoeveelheden gebruiken. Het K is hier dus volgens hem onmisbaar en die onmisbaarheid is volgens hem gelegen in *de specifiek radioactieve werking* van dit element.

Maar tevens vond GUNZBURG, dat in de Ringervloeistof het K gemist kon worden, wanneer deze met zuurstof verzadigd is. Ook dan bleef oedeem uit. Op deze zaak komen wij nog terug.

Gelijk gezegd, kon in de doorstroomingsvloeistof van de nier het K geheel ontbeerd worden, maar dan moest, gelijk wij vonden, de Ca-ionenconcentratie een scherp omschreven waarde hebben. Het was nu de vraag: *kan men ook oedeem in de kikvorschpoot voorkomen met een K-vrije doorstroomingsvloeistof, wanneer de Ca-ionenconcentratie een doelmatige is.*

Om deze vraag te beantwoorden, heeft de Heer RUDOLF J. HAMBURGER in mijn laboratorium een reeks van experimenten verricht, die tevens tot geheel onverwachte resultaten ten aanzien van den invloed der Ca-ionenconcentratie op de vaat (capillair) wijdte hebben geleid.

Natuurlijk werd het onderzoek begonnen met een herhaling van

[1]) HAMBURGER en BRINKMAN, Dit Zittingsverslag, 29 Sept. 1917; Biochem. Zeitschr. 88, 97, 1918.

[2]) GUNZBURG, Arch. Néerl. d. Physiol. 2, 364, 1918.

GUNZBURG's proeven. Bij doorstrooming met de gewone Ringervloeistof ($NaHCO_3$ 0,02 %) ontstond, gelijk GUNZBURG had waargenomen, inderdaad geen oedeem, en wanneer het K werd weggelaten, ontstond het, gelijk GUNZBURG heeft aangegeven.

Nu werd doorstroomd met mengsels van NaCl 0,6 % en verschillende hoeveelheden $CaCl_2$. 6 aq. Het resultaat was, dat wanneer $CaCl_2$. 6 aq. 0,003 %, 0,005 %, 0,006 % gebruikt werd, steeds oedeem optrad, *maar dat dit uitbleef, wanneer* $CaCl_2$ *. 6 aq.* 0,007 % gebruikt werd, al werd de hydrostatische drukking ook verhoogd van 35 op 70 cM.

Deze proeven hebben dus bewezen, dat, in tegenstelling met de meening van GUNZBURG, K uit de doorstroomingsvloeistof kan worden weggelaten, zonder dat oedeem optreedt [1]), m. a. w. dat om oedeem te voorkomen *geen radioactieve stof noodig is.*

Het scheen nu interessant, bij deze doorstroomingsvloeistof (NaCl 0,6 % + $CaCl_2$. 6 aq. 0,007 %), die, gelijk gezegd, geen oedeem veroorzaakt, een weinig K toe te voegen. Door toevoeging van KCl 0,01 % ontstond een duidelijk oedeem. Men mag dus besluiten, dat *het wegblijven van oedeem bij KCl-toevoeging in de proeven van* GUNZBURG *niet op een specifieke Kaliumwerking kan berusten.* Veeleer bleek, dat wanneer het in een bepaalde concentratie in het NaCl—$CaCl_2$-mengsel aanwezig is, juist oedeemvorming optreedt, en dat dus de oedeemremmende werking van de 0,007 % Chloorcalciumoplossing door het antagonistische Kalium gebalanceerd wordt, of, al naar de hoeveelheid, zelfs overgebalanceerd.

Hoe is nu GUNZBURG's uitkomst te verklaren, dat een K-vrije Ringervloeistof oedeem te voorschijn roept? Zij moet waarschijnlijk toegeschreven worden aan het feit, dat in zijn doorstroomingsvloeistof slechts 0,02 % $NaHCO_3$ voorkomt, hetgeen volgens de formule van RONA en TAKAHASHI [2]) een groot gehalte aan Ca-ionen tengevolge heeft.

Dat inderdaad het door hem gebruikte Ca-ionengehalte veel grooter is dan in het bovengenoemde mengsel van NaCl 0,6 % + $CaCl_2$.6 aq 0,007 %, bleek uit de directe meting der Ca-ionenconcentratie volgens BRINKMAN en VAN DAM [3]).

Proeven leerden, dat in ons zooeven genoemd NaCl-$CaCl_2$-mengsel, dat, gelijk gezegd, geen oedeem veroorzaakt, 13 mgr. Ca-ionen per

---

[1]) Het is gebleken, dat bij andere kikvorschsoorten de grenzen, tusschen welke oedeem en geen oedeem optreedt, soms andere zijn.

[2]) RONA u. TAKAHASHI, Biochem. Zeitschr. **49**, 370, 1913.

[3]) BRINKMAN en VAN DAM, Zittingsverslag v. 25 Oct. 1919.

Liter aanwezig zijn, en in de door GUNZBURG gebruikte vloeistof 20 mgr. per Liter, d. i. dus een verschil van 7 op 20 of van 35 %.

Nu is het bekend, dat K en Ca antagonisten zijn: K werkt verweekend, Ca dichtend. En zoo kan het ook niet verwonderen, dat voor de permeabiliteit van den vaatwand de betrekking van de K- en Ca-ionen van groote beteekenis is. Blijkbaar is in een NaCl-$CaCl_2$-mengsel 13 mgr. Ca-ionen per Liter zoo dichtend, dat oedeem uitblijft. Zijn *meer* dan 13 mgr. Ca-ionen aanwezig, b.v. 20 mgr., zooals in GUNZBURG's vloeistof, dan ontstaat oedeem, indien niet een zekere hoeveelheid K als antagonist wordt toegevoegd. Immers was ook bij de nieren gebleken, dat een even te groot Ca-ionengehalte van de doorstroomingsvloeistof permeabiliteit van het glomerulusepithelium voor glucose te voorschijn riep [1]). En ook NEUSCHLOSZ [2]) had door zuiver physisch-chemische proeven gevonden, dat de oppervlaktespanning van een lecithine-suspensie in NaCl een gelijke verandering ondergaat door te veel als door te weinig Ca.

Het scheen nu interessant na te gaan, of misschien bij gebruik van een mengsel van NaCl—$CaCl_2$, waarin veel meer dan 0,007 % $CaCl_2$. 6 aq. voorkwam, opnieuw oedeem zou optreden, evenals dat was geschiedt, toen het gehalte 0,006 % bedroeg.

Daarom werd nu in NaCl 0,6 % **0.01** % $CaCl_2$. 6 aq. opgelost in plaats van 0,007 %. Thans werd optreden van oedeem verwacht. Dit ontstond echter niet, en wel doordien zich een geheel onverwacht verschijnsel voordeed: *de strooming van de vloeistof door het vaatstelsel hield plotseling op.* Zelfs een groote stijging van den hydrostatischen druk was niet in staat, de strooming te herstellen. Toen deze uitkomst zich steeds herhaalde, ook bij hoogere Ca-ionenconcentraties [3]), moest het veroorzaken van oedeem door een hoogere Ca-ionenconcentratie opgegeven worden en aan een *vaatcontractie* gedacht worden.

De mogelijkheid was nu niet uitgesloten, dat de vaatcontractie (kramp, tonus) door toevoeging van K zou wijken. Inderdaad bleek, *dat wanneer aan de doorstroomingsvloeistof NaCl* 0,6 % + *$CaCl_2$* . 6*aq.* 0.01 % *toegevoegd werd* 0.01 % *KCl de vloeistof weer begon te stroomen.*

Men mag hieruit besluiten, dat wanneer in een systeem Na + Ca de Ca-ionenconcentratie grooter is dan overeenstemt met $CaCl_2$. 6 aq. 0.007 %, een vaatcontraheerende werking bestaat, die door K-ionen

---

[1]) HAMBURGER u. BRINKMAN, Biochem. Zeitschr, **95**, 101, 1919.

[2]) NEUSCHLOSZ, Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. **181**, 17, 1920.

[3]) Waarover nog nader in een volgende mededeeling.

gebalanceerd kan worden. Deze werking blijkt reversibel te zijn. Men kan haar een aantal malen herhalen.

Wanneer men dit resultaat combineert met de bekende waarnemingen van CHIARI en JANUSCHKE[1]), volgens welke het ontstekingsproces van het oog onmiddellijk opgeheven wordt door indroppeling van een $CaCl_2$-oplossing, dan komt men tot de onderstelling, dat een bepaalde concentratie van Ca-ionen tegelijk met een vaatcontraheerende ook een dichtende werking op den vaatwand uitoefent. Deze beide werkingen worden dus door K geneutraliseerd.

Dat vaatcontraheerende en vaatdichtende werking met elkander kunnen sámengaan, moge ook blijken uit waarnemingen over den invloed van zuurstof. SÉVERINI[2]) vond, dat zuurstof vaatcontractie veroorzaakt, en bij GUNZBURG leest men[3]), dat een K-vrije Ringervloeistof, die anders anders altijd oedeem veroorzaakte, geen oedeem geeft, wanneer ze met zuurstof wordt verzadigd. Het schijnt dus, dat niet alleen met betrekking op een bepaalde concentratie van Ca-ionen, maar ook met betrekking tot de zuurstof *vaatcontractie zich paart aan dichting van den vaatwand.*

Doch keeren wij naar de opheffing van de vaatcontractie door toevoeging van een weinig KCl aan het mengsel NaCl 0,6 %$_0$ + $CaCl_2$. 6 aq 0.01%$_0$ terug en vragen wij ons af, welke concentratie aan KCl daarvoor noodig is, dan blijkt, dat dit ongeveer KCl 0,004 %$_0$ bedraagt.

SAMENVATTING.

De boven beschreven onderzoekingen, waarover in de Biochemische Zeitschrift weldra uitvoerige mededeelingen verschijnen, laten zich aldus samenvatten.

1. Bij de doorstrooming van het kikvorschbeen met een waterige oplossing van NaCl en $CaCl_2$ kan men Kalium in de doorstroomingsvloeistof weglaten, zonder dat oedeem optreedt. Daartoe moet echter de doorstroomingsvloeistof een bepaalde concentratie van calciumionen bezitten. Een mengsel van NaCl 0.6%$_0$ $CaCl_2$. 6 aq **0.007**%$_0$ is daarvoor doelmatig. Gebruikt men $CaCl_2$. 6 aq **0.006** %$_0$, dan ontstaat oedeem. Hetzelfde is ook het geval, wanneer aan het eerstgenoemde mengsel met $CaCl_2$. 6 aq 0,007 %$_0$, 0.01 %$_0$ K*C*l wordt

---

[1]) CHIARI u. JANUSCHKE, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. **65**, 120/126, 1911.

[2]) LUIGI SEVÉRINI, „Ricerche sulla innervazione dei vasi sanguigni". Perugia Boncompagni et Cie (geciteerd naar BAYLISS: „Principles of General Physiology", 1915, p. 534.

[3]) GUNZBURG, l.c.

toegevoegd. De oorzaak van dit verschijnsel moet daarin gezocht worden, dat de dichtende werking van de Ca-ionen door de antagonistische K-ionen wordt tegengegaan.

2. Dat GUNZBURG in zijn vloeistof kalium noodig had om oedeem te voorkomen, moet toegeschreven worden aan het feit, dat hij een overmaat van calciumionen gebruikte. Het tegengaan van oedeem bij GUNZBURG is dus *niet aan een specifiek radio-actieve kaliumwerking te danken,* maar alleen aan het reeds lang bekende kaliumcalcium-antagonisme.

3. Met den sub 1 en 2 genoemden invloed der K-ionen-concentratie op de permeabiliteit van den vaatwand gaat een invloed op de vaatwijdte gepaard. Zoo vertoont een doorstrooming van het vaatsysteem van den kikvorsch met een mengsel van NaCl 0.6 °/₀ + $CaCl_2$. 6 aq 0.01°/₀ een zoo sterke vaatcontractie, dat geen vloeistof meer doorstroomt. *Wordt aan dit mengsel een weinig KCl, bijv.* 0.01 °/₀ *KCl, toegevoegd, dan wordt de kramp opgeheven en de vloeistof stroomt weder. Deze werking is reversibel.*

4. Het parallellisme van dichting en van vernauwing van den vaatwand is niet alleen onder den invloed van Ca-ionen, maar ook onder dien van zuurstof waar te nemen.

5. Bij de quantitatieve bepaling van de verwijdende en de vernauwende werking van pharmaca volgens TRENDELENBURG behoort men voortaan acht te slaan op de verhouding van Kalium- en Calcium-ionen in de doorstroomingsvloeistof.

5 Maart 1922. *Physiologisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Groningen.*

Wiskunde. — H. J. VAN VEEN: *„Rotatieassen van kwadratische oppervlakken door 4 gegeven punten."*

(Aangeboden door de Heeren JAN DE VRIES en W. KAPTEYN).

§ 1. Zijn drie punten in de ruimte aangenomen, dan kan elke rechte l beschouwd worden als rotatieas van een kwadratisch omwentelingsoppervlak door die punten. De cirkels toch, die de 3 punten bij wenteling om l beschrijven, snijden een vlak door l in zes punten. Deze liggen blijkbaar op een kegelsnede k^2, welke l tot as van symmetrie heeft. Wenteling van k^2 om l geeft een kwadratisch omwentelingsoppervlak (in het volgende door O^2 aangeduid), dat l tot rotatieas (kortweg as) heeft en door de 3 gegeven punten gaat.

Als regel is een O^2 bepaald door zijn as en drie punten; doorloopen echter twee (of drie) der gegeven punten bij wenteling om l eenzelfden cirkel, dan bestaat er een *bundel* (*net*) van O^2's, welke l tot as hebben en door de 3 punten gaan.

Een O^2 is wèl steeds bepaald door 3 cirkels met éénzelfde as, mits deze cirkels niet alle in één vlak liggen.

§ 2. De assen der O^2s door 4 gegeven punten A_i $(i=1\ldots4)$ vormen een stralencomplex Γ, dat in het volgende onderzocht zal worden. Onder O^2 zal dan worden verstaan *een kwadratisch oppervlak, dat tweemaal aan den bolcirkel* γ^2 *raakt*; de verbindingslijn p van de raakpunten zal *contactkoorde* genoemd worden; de toegevoegde poolrechte van p — gedefinieerd als M.P. der punten, welker poolvlakken door p gaan — is *de as van* O^2. Als regel is deze M.P. een rechte p' die door de pool P van p t. o. z. van γ^2 gaat; bij onbepaaldheid van p' zal alleen als as beschouwd worden de rechte (of de rechten), *toegevoegd aan* p *en gaande door* P.

Als bijzondere kwadratische oppervlakken, die volgens het bovenstaande als O^2 aangemerkt moeten worden, noem ik: een *parabolischen cylinder*, met een waaier van assen in het oneindig verre vlak $V\infty$ en een *paar van evenwijdige vlakken* met een schoof van // assen.

§ 3. Neem een willekeurig vlak π aan en daarin een punt P. Is Q het oneindig verre punt van een rechte van den waaier (P,π),

dan kan PQ slechts as zijn van een 0^2, dat γ^2 in haar snijpunten met de poollijn q van Q t. o. van γ^2 aanraakt, maar tevens moet het poolvlak van P t. o. van hetzelfde 0^2 door q gaan.

De 0^2's door A_i, die γ^2 raken in haar snijpunten met q, vormen een bundel; wordt Q over de oneindig verre rechte r van π verplaatst, dan wentelt q om de pool R van r t. o. van γ^2. We verkrijgen dan ∞^2 0^2's, die op $V\infty$ een stelsel van ∞^2 kegelsneden k^2 insnijden, welke aan γ^2 in haar snijpunten met een straal van den waaier om R raken.

Ik beeld nu de kegelsnedenruimte van $V\infty$ af op een 5-dimensionale puntenruimte R_5, door de coëfficienten van de vergelijking van een k^2 op te vatten als homogene coördinaten van een punt in R_5; met een kegelsnede k^2 en met een lineair stelsel van ∞^k kegelsneden $(k^2)_k$ van $V\infty$ komt dan een punt en een lineaire ruimte R_k van R_5 overeen en omgekeerd.

De dubbelrechten van een $(k^2)_4$ van $V\infty$ omhullen een kegelsnede; twee dezer dubbelrechten gaan door R, dus heeft het beeld van alle dubbelrechten door R met een willekeurige R_4 2 punten gemeen; het is een kegelsnede k_1^2. Met γ^2 stemt een punt P overeen en met de bundels, die γ^2 in haar snijpunten met stralen van den waaier om R aanraken, de beschrijvenden van den kegel K, die P tot top en k_1^2 tot richtkromme heeft.

Alle kwadratische oppervlakken door A_i t. o. waarvan P en een der rechten q harmonisch toegevoegd zijn, vormen een lineair stelsel van ∞^3 exemplaren, een $(0^2)_3$; hierdoor wordt op $V\infty$ een $(k^2)_3$ ingesneden, waarmede in R_5 een R_3 overeenstemt. Uit beschouwing der kwadratische oppervlakken door A_i t. o. waarvan P en R en t. o. waarvan P en $V\infty$ aan elkaar toegevoegd zijn, blijkt, dat de R_3's, behoorende bij *alle* rechten q, door een R_2 gaan en in een R_4 liggen. Op de ruimte R_3, waarin K ligt, wordt door deze R_3's een waaier ingesneden, welks stralen door de rechten q in projectief verband staan met de beschrijvenden van K. Het komt driemaal voor, dat toegevoegde elementen incident zijn, dus bestaan er drie 0^2's door A_i, die een rechte q tot contactkoorde hebben, terwijl het poolvlak van P t. o. van een dergelijk 0^2 door q gaat. Tot een waaier (P,π) behooren dus drie stralen van Γ, òf:

het complex Γ van de rotatieassen der kwadratische omwentelings oppervlakken door 4 *gegeven punten is van den graad* 3,

de complexkegels zijn van den 3^den^ graad, de complexkrommen van de 3de klasse.

§ 4. Algebraïsch kan de graad van Γ afgeleid worden door bijv.

den complexkegel van een willekeurig punt te bepalen. Ik neem daartoe dit punt aan als oorsprong van een rechthoekig assenstelsel. De vergelijking van een willekeurig kwadratisch omwentelingsoppervlak is:

$$f(x,y,z) \equiv x^2 + y^2 + z^2 + \alpha(ax+by+cz)^2 + 2Ax + 2By + 2Cz + D = 0.$$

De omwentelingsas is bepaald door de vergel.:

$$\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{a} = \frac{\frac{\partial f}{\partial y}}{b} = \frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{c}$$

of

$$\frac{x+A}{a} = \frac{y+B}{b} = \frac{z+C}{c}$$

en gaat door O als

$$\frac{A}{a} = \frac{B}{b} = \frac{C}{c} = \beta.$$

Bijgevolg gaan alleen van de oppervlakken

$$x^2 + y^2 + z^2 + \alpha(ax + by + cz)^2 + 2\beta(ax + by + cz) + \gamma = 0$$

de assen door O.

We beschouwen slechts O^2's door de 4 gegeven punten (x_i, y_i, z_i), dus is:

$$x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 + \alpha(ax_i + by_i + cz_i)^2 + 2\beta(ax_i + by_i + cz_i) + \gamma = 0;$$

eliminatie van α, β en γ geeft:

$$| x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \quad (ax_i + by_i + cz_i)^2 \quad ax_i + by_i + cz_i \quad 1 | = 0$$

Nu zijn $a / b / c$ de richtingsgetallen van een as door O, dus evenredig met de coordinaten van een willekeurig punt van een dergelijke rechte. De vergelijking van den complexkegel van O wordt bijgevolg:

$$| x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \quad (xx_i + yy_i + zz_i)^2 \quad xx_i + yy_i + zz_i \quad 1 | = 0.$$

Op soortgelijke manier kan een vergelijking worden afgeleid, die de stralen van Γ, gelegen in een willekeurig vlak, bepaalt.

§ 5. Wordt de oorsprong van een rechthoekig stelsel gelegd in het middelpunt van den bol, die door A_i gaat, dan kan de vergelijking van het stralencomplex in lijncoördinaten worden geschreven:

$$\begin{vmatrix} 0 & p_4 & p_5 & p_6 & 0 \\ P_1^2 & x_1 & y_1 & z_1 & 1 \\ P_2^2 & x_2 & y_2 & z_2 & 1 \\ P_3^2 & x_3 & y_3 & z_3 & 1 \\ P_4^2 & x_4 & y_4 & z_4 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

waarin $P_i = p_1 x_i + p_2 y_i + p_3 z_i$.

§ 6. Alle rechten door het middelpunt M van den bol B, welke door de punten A_i gaat, zijn stralen van Γ. Eveneens alle rechten, die loodrecht staan op een zijvlak van den tetraeder T, die A_i tot hoekpunten heeft; immers, het zijn assen van het O^2, dat bestaat uit dat vlak en een daaraan evenwijdig vlak door het 4[de] hoekpunt. Verder behooren alle rechten, die loodrecht staan op 2 overstaande ribben van T tot Γ; het zijn nl. assen van het O^2, bestaande uit het paar evenwijdige vlakken door die 2 ribben, dus:

het complex Γ bezit 8 hoofdpunten: M, de oneindig verre punten D_i van de normalen op de zijvlakken en de oneindig verre punten H_j van de normalen op de overstaande ribben van T.

§ 7. Worden de punten A_i gewenteld om een rechte l, gelegen in een middelloodvlak van een ribbe van T, dan beschrijven 2 der punten A_i éénzelfden cirkel; hieruit volgt, dat l tot Γ behoort, of:

de zes middelloodvlakken van de ribben van T zijn hoofdvlakken van Γ.

Ik zal nu aantoonen, dat alle rechten van V_∞ dubbelstralen van Γ zijn.

§ 8. De assen, behoorende bij een willekeurig punt P van V_∞ zijn afkomstig van een bundel (O^2); het zijn de rechten p', toegevoegd aan de poollijn p van P t. o. z. van γ^2. De middelpunten van de bundelexemplaren liggen op de poollijn p van P t. o. z. van γ^2 (deze behooren bij den parabolischen cylinder van den bundel) èn op een kegelsnede, die door P en door M gaat, en p snijdt. De door P gaande assen vormen dus een waaier in V_∞ èn een waaier, welks vlak door M gaat, dus:

het complex Γ bestaat uit ∞^2 waaiers van evenwijdige stralen, gelegen in de vlakken van de schoof om M.

Hieruit volgt, dat Γ invariant is voor elke homothetische transformatie t.o.z. van M; de complexkegels, behoorende bij de punten van een rechte door M hebben dus dezelfde oneindig verre kromme.

§ 9. Alle rechten van V_∞ behooren tot Γ, dus raakt de complexkromme van een willekeurig vlak, π, aan de l_∞ van haar vlak. Uit elk punt P van deze l_∞ vertrekt, behalve deze rechte zèlf, nog één raaklijn aan de complexkromme n.l. de snijlijn van π met het vlak van den waaier van complexstralen om P, dat door M gaat. Bijgevolg is l_∞ dubbelraaklijn van de complexkromme van π en óók van àlle vlakken, waarin zij ligt, of:

V_∞ is drager van een veld van dubbelstralen van Γ.

§ 10. *De complexkromme van een willekeurig vlak π is rationaal; de l_∞ van haar vlak is haar dubbelraaklijn; enkelvoudige raaklijnen zijn: de snijlijnen van π met de middelloodvlakken van T.*

Door haar dubbelraaklijn en de zes enkelvoudige raaklijnen is de complexkromme van een willekeurig vlak bepaald; verdere raaklijnen zijn met een liniaalconstructie te verkrijgen.

§ 11. Wordt de tetraeder T met V_∞ gesneden, dan verkrijgt men de bekende configuratie van een volledige vierzijde. Polarisatie dezer figuur in het absolute polaire veld geeft een volledigen vierhoek, die D_i tot hoekpunten heeft; de oneindig verre rechten der middelloodvlakken zijn de zijden en de punten H_j de diagonaalpunten van dezen vierhoek.

§ 12. In een vlak π door een der punten H_j, dus evenwijdig met een normaal op 2 overstaande ribben van T, bestaan de complexstralen uit *een waaier* om H_j en de raaklijnen van *een parabool*. Gaat π tevens door M, dan ligt er ook een waaier in om M, dus nog een derde waaier; daar de l_∞ van π dubbelstraal van Γ is, ligt het middelpunt van dezen derden waaier ook op l_∞.

In een vlak π door 2 der punten H_j liggen waaiers om die beide punten, dus ook nog een derde waaier; hiertoe behooren de snijlijnen van π met de middelloodvlakken door het derde der punten H_j, dus:

er behooren tot Γ drie bilineaire congruenties, die tot richtlijnen hebben de verbindingslijn van 2 der punten H_j en de lijn door het 3de der punten H_j en M.

Gaat π door 2 punten H_j èn door M, dan vormen de complexstralen in π de waaiers om deze drie punten.

In een vlak π door één punt H_j en twee der punten D_i liggen drie waaiers van complexstralen om deze punten. Gaat π ook door M, dan is het hoofdvlak.

§ 13. Alvorens de vlakken door een punt D_i te onderzoeken, beschouw ik eerst den complexkegel van een punt P van de loodlijn m_i uit M op een der zijvlakken van T. Deze complexkegel is blijkbaar uiteengevallen in drie waaiers, gelegen in de middelloodvlakken door m_i; m_i is een drievoudige ribbe van den complexkegel van elk van haar punten, dus:

de vier rechten m_i zijn 3-voudige stralen van Γ.

In een vlak π door m_i ligt een waaier om M en een waaier om D_i; nu is de l_∞ van π een dubbelstraal en m_i een drievoudige

straal van Γ, dus heeft de 3[de] waaier in π eveneens D_i tot top; de complexstralen in π vormen dus een waaier om M en een dubbel te tellen waaier om D_i.

§ 14. Beschouw nu een willekeurig vlak π door een der punten D_i; hierin ligt *een waaier* van complexstralen om D_i, terwijl de overige stralen *een parabool* omhullen. Uit elk punt P van de l_∞ van π vertrekt behalve l_∞ nog éen raaklijn aan de parabool; P is raakpunt als deze rechte met l_∞ samenvalt. Het vlak van den waaier van complexstralen door P gaat dan door M èn door D_i, dus door m_i, maar dan valt P samen met D_i, òf:

in een vlak door een der punten D_i (// met een rechte m_i) bestaan de complexstralen uit een waaier om dit punt en uit de raaklijnen aan een parabool, met as // m_i.

§ 15. In een vlak door M ligt een waaier van stralen om dit punt en verder, daar de l_∞ van dit vlak p een dubbelstraal van Γ is, liggen er nog 2 waaiers in met middelpunten P op p. De punten P en de rechte p zijn aan elkaar toegevoegd in een nulstelsel [2,1]. Door de punten P, gelegen op eenzelfde rechte, aan elkaar toe te voegen, wordt een pareninvolutie [2] verkregen. Deze is kwadratisch, immers op een willekeurige rechte ligt een paar van toegevoegde punten.

De involutie [2] is géén kwadratische inversie, daar de verbindingslijnen van toegevoegde punten niet door een vast punt gaan, bijgevolg bestaat [2] uit de paren van punten, die aan elkaar toegevoegd zijn t.o. van de kegelsneden van een bundel. Deze involutie bezit 4 *dekpunten* (de basispunten van den bundel), in dit geval de punten D_i en 3 *hoofdpunten*, de diagonaalpunten van den volledigen vierhoek der basispunten, in ons geval de punten H_i, dus:

het complex Γ bestaat uit paren waaiers van evenwijdige stralen, gelegen in vlakken door M. De toppen van de beide waaiers, die in eenzelfde vlak liggen, zijn toegevoegde punten van een kwadratische involutie in V_∞.

§ 16. Wentelt een rechte p van V_∞ om een van haar punten O, dan beschrijven de aan p in het nulstelsel [2,1] toegevoegde punten een kromme van den 3[den] graad k^3; deze gaat door O, door H_j en raakt in D_i aan de rechten OD_i. De krommen k^3, behoorende bij alle waaiers van V_∞ vormen een net met zeven basispunten, H_j en D_i.

§ 17. Om den complexkegel van een willekeurig punt P te verkrijgen, leggen we een vlak π door MP; zij O het snijpunt van MP, p de snijlijn van π met V_∞. Behooren bij p de punten P_1 en P_2 dan zijn PO, PP_1 en PP_2 de snijlijnen van den complexkegel van P met π. Laat nu π om TO wentelen, dan blijkt:
de complexkegel van een punt P gaat door de rechten PM en PH_j en raakt langs de lijnen PD_i aan de vlakken MPD_i.

Tevens blijkt ook nu weer, dat bij verplaatsing van P over een rechte door M de oneindig verre kromme van den complexkegel van P niet verandert (vergl. § 8).

§ 18. Uit een punt O kunnen aan de bijbehoorende kromme k^3 4 reeële raaklijnen OD_i getrokken worden, dus zijn de krommen k^3 en eveneens *de complexkegels tweedeelig.*

De karakteristiek van een kromme k^3 is bepaald door de 4 rechten OD_i. Door D_i gaan 3 kegelsneden, uit welker punten O 4 harmonische stralen naar D_i vertrekken, dus:
de MP der punten met harmonische complexkegels bestaat uit 3 kwadratische kegels, welker toppen in M liggen en die door de rechten m_i gaan, en ook:
de complexkegels der punten, gelegen op een kwadratischen kegel door de 4 rechten m_i, bezitten dezelfde karakteristiek.

§ 19. De kromme van Jacobi van het net der krommen k^3 bestaat uit de zes zijden van den volledigen vierhoek der punten D_i. Tot het net behooren geen rationale krommen k^3; wèl exemplaren, uiteengevallen in een zijde van den vierhoek en een kegelsnede door de 4 punten D_i en H_j, welke niet op die zijde liggen, dus:
er zijn geen punten met rationale complexkegels; voor elk punt van een middelloodvlak valt de complexkegel uiteen in een waaier en een kwadratischen kegel; voor een punt van V_∞ bestaat de complexkegel uit een dubbel te tellen waaier in V_∞ en een enkelvoudigen waaier.

§ 20. Daar èlke complexkromme een dubbelraaklijn bezit, zoo zouden we *singulier* kunnen noemen de vlakken, waarin de dubbelraaklijn buigraaklijn geworden is. De beide punten P, behoorende bij de rechte p in het nulstelsel [2,1] moeten dan samenvallen. Dit vindt slechts plaats, als een vlak π door een der punten D_i gaat, maar dan valt het stelsel complexstralen in π uiteen in een waaier en in de raaklijnen van een parabool; *niet ontaarde complexkrommen met buigraaklijn komen dus niet voor.*

§ 21. Ligt in π een waaier met middelpunt P in het eindige, dan liggen er ook 2 waaiers in met middelpunten op de l_∞ van π; de vlakken dezer laatste waaiers gaan, als π niet door een der oneindig verre hoofdpunten gaat, door M, dus:

slechts in de vlakken door de 8 hoofdpunten komen uiteengevallen complexkrommen voor (vergl. §§ 12, 13 en 14).

§ 22. Daar het nulstelsel [2,1] en de involutie [2] bestand zijn tegen centrale projectie, zoo kunnen we a.v. *den complexkegel* van een willekeurig punt P *construeeren.*

We bepalen de snijpunten D_i der loodlijnen uit P op de zijvlakken van T met een willekeurig beeldvlak τ, alsmede het snijpunt O van TM met τ. Daarna construeeren we de dubbelpunten der kwadratische involutie, die de kegelsneden van den bundel door D_i op een willekeurige rechte l door O insnijden; voor het vastleggen dier involutie gebruiken we de snijpunten van l met 2 ontaarde exemplaren van dien bundel. De rechten, die P met de bedoelde dubbelpunten verbinden, zijn ribben van den complexkegel van P.

§ 23. Worden de punten A_i coplanair genomen, dan snijdt hun vlak α een O^2 van het beschouwde stelsel volgens een kegelsnede, k^2, door A_i, òf α maakt deel uit van het O^2. In het eerste geval ligt de as van O^2 in een der vlakken door de symmetrieassen van k^2 loodrecht op α; in het tweede geval is de as van O^2 een rechte, loodrecht op α. De symmetrieassen van de kegelsneden door A_i zijn raaklijnen van een kromme van de 3de klasse, die 2 maal raakt aan de l_∞ van α; de vlakken door deze assen en $\perp \alpha$ raken aan een cylinder van de 3de klasse, met V_∞ tot dubbelraakvlak.

De stralen van Γ in een willekeurig vlak π raken ook nu aan een kromme van de 3de klasse, die de l_∞ van haar vlak tot dubbelraaklijn heeft. De complexkegel van een willekeurig punt P valt echter uiteen in 3 waaiers, welker vlakken raken aan den genoemden cylinder; een loodlijn op α is drievoudige ribbe van den complexkegel van elk harer punten, dus:

zijn de 4 punten A_i coplanair, dan bestaat Γ uit de raaklijnen aan een cylinder van de 3de klasse; V_∞ is drager van een veld van dubbelstralen; de oneindig verre top van den cylinder is drager van een schoof van drievoudige stralen.

§ 24. Beschouw nu het geval, dat 3 der punten A_i op een rechte a liggen; de O^2's moeten dan door een vast punt A en een vaste rechte a gaan. Wil A liggen op het kwadratisch oppervlak, dat a

bij wenteling om een rechte l beschrijft, dan moet de cirkel, door A doorloopen bij wenteling om l, de rechte a snijden; l moet dus liggen in het vlak, dat de rechte, die A met een punt van a verbindt, loodrecht halveert. Deze vlakken raken aan een parabolischen cylinder, die tot richtkromme heeft de parabool, waarvan A brandpunt en a de richtlijn is, en welks beschrijvenden loodrecht staan op het vlak (A,a).

Bij wenteling van a om een rechte, die haar loodrecht kruist, wordt een vlak voortgebracht, dat, aangevuld met het evenwijdige vlak door A, weer een O^2 geeft, dat aan de gestelde voorwaarden voldoet, dus:

zijn drie der vier punten A_i *collineair, dan valt* Γ *uiteen in een stralenbos met oneindig verre as en de raaklijnen van een parabolischen cylinder.*

Bacteriologie. — J. W. JANZEN en L. K. WOLFF: "*Studies over den bacteriophaag van* D'HERELLE."

(Aangeboden door de Heeren C. EYKMAN en C. H. H. SPRONCK).

II. *De Bacteriophaag ten opzichte van flagellaten.*

Door D'HERELLE is meegedeeld, dat water van sommige Indische rivieren bacteriophage eigenschappen bezit.

In dit verband leek het ons van belang na te gaan in hoeverre flagellaten uit een mengsel van bacteriën en bacteriophaag ook de laatste opeten.

Hiertoe bereidden wij een suspensie van doode typhusbacillen in zoutsolutie en deden bij een derde deel daarvan 2 cM^3 grachtwater; een tweede portie werd gemengd met bacteriophaag en 2 cM^3 grachtwater; een derde alleen met dezelfde hoeveelheid bacteriophaag als de 2de portie.

Na 9 dagen waren de eerste twee porties belangrijk helderder geworden en konden wij duidelijk flagellaten in het mikr. praeparaat aantoonen.

Nu werden verdunningen gemaakt en hiervan op de bekende wijze het aantal bacteriophaagkiemen bepaald.

Wij vonden:

II emulsie + grachtwater + bacteriophaag in 1/400.000 cM^3	71 eilandjes.
III emulsie + bacteriophaag in 1/400.000 cM^3	380 eilandjes.

Bij een volgende proef vonden wij na 14 dagen:

II emulsie + grachtwater + bacteriophaag in 1/4000 mill. cM^3	120 eilandjes.
III emulsie + bacteriophaag in 1/400 mill. cM^3	50 eilandjes.

Deze getallen zijn van dezelfde grootte-orde; de verschillen vallen binnen de fouten der proefnemingen.

De suspensies zonder grachtwater waren volkomen troebel gebleven, omdat de bacteriophaag op doode bacillen niet inwerkt.

Uit deze twee proeven meenen wij te mogen besluiten, dat de bacteriophaag door flagellaten niet wordt aangetast.

III. *Standvastigheid van eigenschappen van den bacteriophaag.*

Wij hebben in onze eerste mededeeling aangetoond, dat verschillende bacteriophaagstammen een afwijkend gedrag hebben ten opzichte van verschillende typhusbacillen.

Wij laten hier volgen een vergelijking van den bacteriophaag Sm in de zesde en de tiende generatie ten opzichte van vier verschillende; typhusstammen; de bacteriophaag werd steeds met typhus Sm gevoed.

1. Opheldering. 2. Remming. 3. Eilandvorming.

	6de generatie			10de generatie		
stammen	1	2	3	1	2	3
Wi	—	++	—	—	++	—
23	++	++	+++	++	++	+++
24	—	—	—	—	—	—
25	++++	++++	++++	++++	++++	++++

Wij zien dus hier een volkomen overeenstemming.

Het gedrag van bacteriophaag Sm ten opzichte van stam Wi is eenigszins vreemd; in sommige generaties vonden wij geen werking; in enkele andere als hierboven vermeld wel groeibelemmering in bouillon maar geen eilandvorming.

Wij hebben nu verder nagegaan of een bacteriophaag van eigenschappen verandert, als hij op verschillende bacteriestammen wordt gekweekt.

In de onderstaande tabellen zijn de resultaten vermeld, waarin
I. Bacteriophaag Re direct uit faeces,
II. „ Re na met typhusbacillen Sm te zijn gevoed,
III. „ Wi direct uit faeces,
IV. „ Wi na met typhusbacillen Wi te zijn gevoed,
V. „ Wi na met typhusbacillen Sm te zijn gevoed,
VI. „ Sm na met typhusbacillen Sm te zijn gevoed,
De aldus verkregen bacteriophagen werden ten opzichte van 5 typhusstammen onderzocht.

Wij zien hieruit, dat de eigenschappen van den bacteriophaag wel veranderen, indien een andere bacil tot voedsel heeft gediend in dien zin, dat er geen bacillen die vroeger werden aangetast nu onbeïnvloed worden gelaten, maar wel een vermeerdering kan optreden in het aantal stammen, waartegen de bacteriophaag werkt; behalve deze

versterking behoudt de bacteriophaag echter zijn specifieke eigenschappen, wat ons inziens meer pleit voor een levend wezen dan voor een ferment.

1. Opheldering. 2. Remming. 3. Eilandvorming.

	I Bact. Re. direct uit faeces.			II Bact. Re. na met typhusbacillen Sm. te zijn gevoed.		
Typhus-stammen	1	2	3	1	2	3
Wi	—	—	—	—	—	—
1	—	+++	+++	—	++++	++++
24	—	—	—	—	±	++++
27	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	++	+++	++++

	III Bact. Wi. direct uit faeces.			IV Bact. Wi. na met typhusbacillen Wi. te zijn gevoed.		
Typhus-stammen	1	2	3	1	2	3
Wi	++++	++++	++++	++++	++++	++++
1	—	—	—	—	—	—
24	—	++	++++	—	++	++++
27	—	±	++++	—	±	++++
29	—	++++	++++	—	++++	++++

	V Bact. Wi. na met typhusbacillen Sm. te zijn gevoed.			VI Bact. Sm. na met typhusbacillen Sm. te zijn gevoed.		
Typhus-stammen	1	2	3	1	2	3
Wi	++++	++++	++++	—	—	—
1	++++	++++	++++	—	+++	++++
24	—	+++	++++	—	—	—
27	—	±	++++	—	—	—
29	++	+++	++++	—	—	—

Hygiën. Lab. der Universiteit.

Amsterdam, Maart 1922.

Wiskunde. — J. W. N. LE HEUX: „*Verklaring van eenige Interferentie-figuren van Eén- en Twee-assige Kristallen door Superpositie van Ellipsenbundels*". (3[de] mededeeling).

(Aangeboden door de Heeren HENDRIK DE VRIES en P. ZEEMAN).

In mijn eerste mededeeling [1]) werd opgemerkt, dat enkele bekende interferentie-figuren, o. a. de figuur der „hyperbolen" en die der „lemniscaten" ontstaan, wanneer twee gelijke unissons onder bepaalde voorwaarden elkaar gedeeltelijk bedekken.

In het volgende zal met behulp van dit verschijnsel eene vergelijking in parametervorm worden afgeleid, die beide gevallen omvat en eene eenvoudige constructie van de genoemde figuren mogelijk maakt.

Stellen wij op een rechthoekig assenkruis de unisson voor door

$$x = r \cos 2\varphi$$
$$y = r \cos 2(\varphi + \alpha).$$

Met elke waarde van het phaseverschil 2α komt eene ellips overeen — onderstellen we, dat dit phaseverschil na het doorloopen van zoo 'n ellips sprongsgewijze met $2\alpha = \frac{\pi}{2n}$ verandert, dan telt de unisson n ellipsen. Voor het gemak kan men bij de constructie ook den hoek 2φ telkens laten opklimmen met $\frac{\pi}{2n}$.

De twee gelijke unissons, die elkaar gedeeltelijk bedekken, worden gegeven door:

$$\left.\begin{array}{l} x = r \cos 2\varphi + a \\ y = r \cos 2(\varphi + \alpha) + a \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

$$\left.\begin{array}{l} x = r \cos 2\varphi' - a \\ y = r \cos 2(\varphi' + \alpha') - a \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (II)$$

waarin a een constante is $< r$.

De afstand der middelpunten bedraagt dan $2a\sqrt{2}$.

Wanneer 2α (en evenzoo $2\alpha'$) verandert van 0 tot $\frac{\pi}{2}$ ontstaat de figuur der hyperbolen, bij verandering van $\frac{\pi}{2}$ tot π die der lemniscaten.

---

[1]) Versl. Kon. Akad. van Wet. XXIX, p. 1114—1117.

Elke kromme van de moiré-figuur correspondeert met een zeker constant phaseverschil of met een constante phasesom. De vergelijking zal eerst worden afgeleid voor een constant phaseverschil $2\alpha - 2\alpha' = 2\theta$.

Deze voorwaarde, in verband gebracht met (I) en (II), leidt tot:

$$\left.\begin{aligned} \frac{x-a}{r} &= \cos 2\varphi \\ \frac{x+a}{r} &= \cos 2\varphi' \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{y-a}{r} &= \cos 2\varphi \cos 2\alpha - \sin 2\varphi \sin 2\alpha \\ \frac{y+a}{r} &= \cos 2(\varphi'-\theta)\cos 2\alpha - \sin 2(\varphi'-\theta)\sin 2\alpha \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

Door uit (IV) 2α te elimineeren met behulp van de betrekking $\sin^2 2\alpha + \cos^2 2\alpha = 1$ krijgt men:

$$\begin{vmatrix} \frac{y-a}{r} & -\sin 2\varphi \\ \frac{y+a}{r} & -\sin 2(\varphi'-\theta) \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} \cos 2\varphi & \frac{y-a}{r} \\ \cos 2(\varphi'-\theta) & \frac{y+a}{r} \end{vmatrix}^2 = \begin{vmatrix} \cos 2\varphi & -\sin 2\varphi \\ \cos 2(\varphi'-\theta) & -\sin 2(\varphi'-\theta) \end{vmatrix}^2$$

of na uitwerking:

$$\cos^2\{2(\varphi-\varphi')+2\theta\} - 2\frac{y^2-a^2}{r^2}\cos\{2(\varphi-\varphi')+2\theta\} + 2\frac{y^2+a^2}{r^2} - 1 = 0 \quad (V)$$

Wanneer in deze vergelijking $\cos\varphi$ en $\cos\varphi'$ vervangen worden resp. door $\frac{x-a}{r}$ en $\frac{x+a}{r}$ krijgt men de vergelijking der moiréfiguur in xy coördinaten.

Het is echter handiger, eene parametervoorstelling te zoeken.

Stel daartoe $2(\varphi-\varphi') + 2\theta = 2\Delta$, dan wordt ($V$):

$$r^2\cos^2 2\Delta - 2(y^2-a^2)\cos 2\Delta + 2(y^2+a^2) - r^2 = 0 \quad . \quad (VI)$$

waaruit voor y de waarde volgt:

$$y = \pm\sqrt{r^2\cos^2\Delta - a^2\,\mathrm{cotg}^2\,\Delta} \quad . \quad . \quad . \quad (VII)$$

De waarde van x volgt uit:

$$2(\varphi-\varphi') + 2\theta = 2\Delta$$

$$\cos 2\varphi \cos 2\varphi' + \sin 2\varphi \sin 2\varphi' = \cos 2(\Delta-\theta)$$

of in verband met (III) en na herleiding:

$$r^2\cos^2 2(\Delta-\theta) - 2(x^2-a^2)\cos 2(\Delta-\theta) + 2(x^2+a^2) - r^2 = 0.$$

Daar deze vergelijking van dezelfde gedaante is als (VI), volgt hieruit voor x:

$$x = \pm\sqrt{r^2\cos^2(\Delta-\theta) - a^2\,\mathrm{cotg}^2\,(\Delta-\theta)}.$$

De parametervoorstelling van de moiréfiguur wordt nu, na invoering van de oorspronkelijke hoeken φ, φ', α en α'

$$\left.\begin{aligned} x &= \pm \sqrt{r^2 \cos^2 (\varphi-\varphi') - a^2 \cot g^2 (\varphi-\varphi')} \\ y &= \pm \sqrt{r^2 \cos^2 \{(\varphi-\varphi') + (\alpha-\alpha')\} - a^2 \cot g^2 \{(\varphi-\varphi') + (\alpha-\alpha')\}} \end{aligned}\right\} \quad (VIII)$$

Voor een constante phasesom vindt men dezelfde formule, als daarin φ' en α' worden vervangen door $-\varphi'$ en $-\alpha'$.

In beide gevallen blijkt de figuur dus het spiegelbeeld te zijn t. o. v. de beide coördinaten-assen van het deel in het 1ste kwadrant.

Als kenmerkende functie treedt op

$$f(\varphi) = \sqrt{r^2 \cos^2 \varphi - a^2 \cot g^2 \varphi}.$$

die bestaanbaar is voor $\sin \varphi > \frac{a}{r}$. Zij heeft eene beginwaarde 0 voor $\varphi = bg \sin \frac{a}{r}$, bereikt snel een maximum voor $\sin^2 \varphi = \frac{a}{r}$ en wordt voor die waarde $= r - a$. Dit komt overeen met het feit, dat de omgeschreven vierkanten van de elkaar gedeeltelijk bedekkende unissons een vierkant gemeen hebben met eene zijde $= 2(r-a)$, in welk vierkant dus de moiréfiguur beschreven is.

Voor het meer algemeene geval

$$\begin{aligned} x &= r_1 \cos 2\varphi + b & \qquad x &= r_1 \cos 2\varphi' - b \\ y &= r_2 \cos 2(\varphi + \alpha) + a & \qquad y &= r_2 \cos 2(\varphi' + \alpha') - a \end{aligned}$$

vindt men:

$$x = \pm \sqrt{r_1^2 \cos^2 (\varphi-\varphi') - b^2 \cot g^2 (\varphi-\varphi')}$$

$$y = \pm \sqrt{r_2^2 \cos^2 \{(\varphi-\varphi') + (\alpha-\alpha')\} - a^2 \cot g^2 \{(\varphi-\varphi') + (\alpha-\alpha')\}}.$$

Constructie der Hyperbolen.

De constructie kan geschieden op dezelfde wijze als voor een figuur van Lissajous, d. w. z. men trekt op een rechthoekig stelsel lijnen evenwijdig aan de coördinaten-assen en verbindt de snijpunten diagonaalsgewijze.

Voor het geval $a = 8$, $r = 30$ is eerst een graphiek geteekend van de functie $f(\varphi) = \sqrt{r^2 \cos^2 \varphi - a^2 \cot g^2 \varphi}$ (fig. 1). Als eenheid van hoek is genomen $\frac{90}{24} = 3\frac{3}{4}°$, de unisson telt dan $\frac{24}{2} = 12$ ellipsen. De maximumordinaat is $r - a = 22$, voor een waarde van φ van $\pm 30°$ ($f(30°) = \sqrt{483}$ terwijl $22^2 = 484$).

Daar $\frac{a}{r} = \pm \frac{1}{4}$ is de beginwaarde van $\varphi = 15°$ genomen.

Tusschen begin en maximum liggen slechts drie ordinaten, de

figuur telt dienovereenkomstig drie interferentiekrommen (elk bestaande uit vier takken). (Fig. 2).

In de formule verandert $\varphi-\varphi'$ van 15° tot 30° en $\alpha-\alpha'$, dus het phaseverschil, van —15° tot +15°.

Ter vergelijking diene fig. 3, ontstaan door superpositie van twee gelijke unissons, elk van 12 ellipsen. Men krijgt fraaiere resultaten

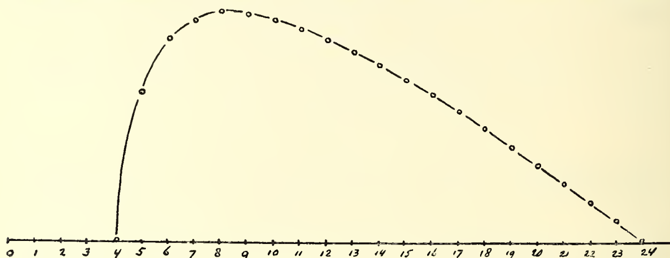


Fig. 1.

door bijv. unissons van 50 ellipsen te nemen; de constructie werd dan echter te onduidelijk. Ook is het resultaat nog zuiverder te controleeren, als men de moeite neemt, de beide unissons te construeeren.

Het zal duidelijk zijn, dat bij eene figuur met meer interferentiestrepen, tusschen elke twee opvolgende krommen van de hier geconstrueerde figuur *eenzelfde* aantal krommen ligt.

Constructie der Lemniscaten.

Aan deze constructie zijn meer bezwaren verbonden dan aan die der Hyperbolen, omdat de figuur, naar het middelpunt toegaande, eigenlijk drie verschillende typen vertoont, nl.: ovalen, ingesnoerde ovalen en hyperbolen met dubbele ovalen. Bij weinig isophasische lijnen zullen zich alleen de buitenste krommen voordoen en deze zijn even eenvoudig te construeeren als de hyperbolen: men heeft nl. op hetzelfde ruitennet de snijpunten volgens de andere diagonalen te verbinden (fig. 4) hetgeen overeenkomt met een phaseverschil, beginnend bij 90°.

Ter vergelijking diene fig. 5 — de unissons tellen elk weer 12 ellipsen, maar door het gering aantal krommen heeft zich de moiré-figuur onzuiver t. o. v. het centrum gevormd. De overeenkomst tusschen de experimenteele en de geconstrueerde figuur blijkt echter voldoende.

Er doet zich nu echter een groot bezwaar voor. De afgeleide formule toch geeft krommen, die symmetrisch zijn t. o. v. beide assen, terwijl de figuur der lemniscaten symmetrisch is t. o. v. de

bisectrices der kwadranten. Toch ontstond deze figuur bij proefnemingen met zeer vele ellipsen per unisson een enkele maal, terwijl een volgende keer onder schijnbaar gelijke omstandigheden een bundel ovalen zich vormde. Ten slotte bleek de oorzaak te liggen in den hoek tusschen de trillingsrichtingen — week deze af van 90°, dan kon zich bij zeer veel ellipsen de bekende interferentiefiguur der tweeassige kristallen, althans bij benadering, vormen. Men vergelijke fig. 6, waar de trillingsrichtingen een hoek van ± 145° insluiten, terwijl elke unisson ± 120 ellipsen telt.

Dat er zooveel ellipsen noodig zijn, blijkt uit de snelle stijging der functie in fig. 1; om deelpunten nabij het centrum te krijgen, zou men het interval 4—5 bijv. in 15 deelen moeten verdeelen, wat een toename van het phaseverschil met $\frac{1}{4}^\circ$ of 15′ beteekent en dus 180 ellipsen per unisson vereischt. De dikte der inktlijnen stelt hier echter een grens.

Om het verschijnsel te verklaren, beschrijven wij de unisson
$x'' = r \cos 2\varphi$.
$y'' = r \cos 2(\varphi + \alpha)$ op een stelsel met hoek 2β. Overgaande op een rechthoekig stelsel, dat de bisectrice van den coördinatenhoek met die van het eerste stelsel gemeen heeft, vindt men

$$\left.\begin{aligned} x' &= r \sin(\beta + 45^\circ) \cos 2\varphi + r \cos(\beta + 45^\circ) \cos 2(\varphi + \alpha) \\ y' &= r \cos(\beta + 45^\circ) \cos 2\varphi + r \sin(\beta + 45^\circ) \cos 2(\varphi + \alpha) \end{aligned}\right\} \quad (IX)$$

Stellen we $\beta + 45^\circ = \gamma$ en zoeken we op volmaakt gelijke wijze als hiervoor is geschied, de vergelijking van de moiré-figuur, die ontstaat door superpositie van de (scheeve) unissons:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\gamma \cos 2\varphi + r \cos\gamma \cos 2(\varphi + \alpha) + a \\ y &= r \cos\gamma \cos 2\varphi + r \sin\gamma \cos 2(\varphi + \alpha) + a \end{aligned}$$

en

$$\begin{aligned} x &= r \sin\gamma \cos 2\varphi' + r \cos\gamma \cos 2(\varphi' + \alpha') - a \\ y &= r \cos\gamma \cos 2\varphi' + r \sin\gamma \cos 2(\varphi' + \alpha') - a \end{aligned}$$

dan blijken de coördinaten van een punt der moiréfiguur te voldoen aan:

$$\frac{x \sin\gamma - y \cos\gamma}{\cos\gamma - \sin\gamma} = \pm \sqrt{r^2 (1 + \sin 2\gamma) \cos^2 (\varphi - \varphi') - a^2 \cot g^2 (\varphi - \varphi')}$$

$$\frac{x \cos\gamma - y \sin\gamma}{\cos\gamma - \sin\gamma} =$$

$$= \pm \sqrt{r^2 (1 + \sin 2\gamma) \cos^2 \{(\varphi - \varphi') + (\alpha - \alpha')\} - a^2 \cot g^2 \{(\varphi - \varphi') + (\alpha - \alpha')\}}$$

Nu stelt

$$\bar{x} = \pm \sqrt{r_1^2 \cos^2 (\varphi - \varphi') - a^2 \cot g^2 (\varphi - \varphi')}$$

$$\bar{y} = \pm \sqrt{r_1^2 \cos^2 \{(\varphi - \varphi') + (\alpha - \alpha')\} - a^2 \cot g^2 \{(\varphi - \varphi') + (\alpha - \alpha')\}}$$

waarin

$$r_1 = r\sqrt{2} \, . \, sin\,(\gamma + 45^\circ)$$

een moiréfiguur voor bij superpositie van twee (rechte) unissons. De constante factor $cos\,\gamma - sin\,\gamma$ wijzigt alleen de grootte. Stellen we dus

$$x\,sin\,\gamma - y\,cos\,\gamma = \bar{\bar{x}}$$
$$x\,cos\,\gamma - y\,sin\,\gamma = \bar{\bar{y}}$$

waaruit:

$$x = \frac{\bar{\bar{y}}\,cos\,\gamma - \bar{\bar{x}}\,sin\,\gamma}{cos\,2\,\gamma} = \frac{sin\,\gamma}{cos\,2\,\gamma}\;(\bar{\bar{y}}\,cotg\,\gamma - \bar{\bar{x}})$$

$$y = \frac{\bar{\bar{y}}\,sin\,\gamma - \bar{\bar{x}}\,cos\,\gamma}{cos\,2\,\gamma} = \frac{sin\,\gamma}{cos\,2\,\gamma}\,.\,(\bar{\bar{y}} - \bar{\bar{x}}\,cotg\,\gamma)$$

en laten we weer den constanten factor $\frac{sin\,\gamma}{cos 2\gamma}$, die den vorm niet wijzigt, buiten beschouwing, dan blijkt ten slotte, dat de moiréfiguur der scheeve unissons ontstaat uit die der rechte door de lineaire substitutie

$$x_1 = -\bar{\bar{x}} + \bar{\bar{y}}\,cotg\,\gamma$$
$$y_1 = \bar{\bar{y}} - \bar{\bar{x}}\,cotg\,\gamma.$$

De hier gekozen vorm maakt een constructie uit de figuur der rechte unissons zeer gemakkelijk: de rechte toch, uit een punt P $(\bar{\bar{x}}, \bar{\bar{y}})$ getrokken en makende met de ordinaat van P een hoek γ, snijdt op de Yas de nieuwe ordinaat in.

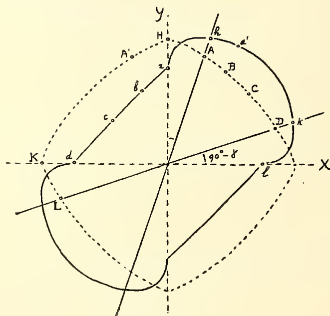


Fig. 7.

Men ziet, dat door deze substitutie de viervoudige symmetrie verloren gaat, de X- en Yas draaien naar elkaar toe, elk over een hoek $90^\circ - \gamma$.

In fig. 7 is de constructie uitgevoerd, waardoor de vorm van een ingesnoerd ovaal ontstaat [1]; ligt de te transformeeren kromme nog dichter bij het middelpunt en keert ze de bolle zijde naar de assen, dan ontstaan bij transformatie de hyperbolen [2].

[1]) Men vergelijke hiermede fig. 4 uit mijn eerste mededeeling.

[2]) Een geheel andere mathematische afleiding der hier behandelde interferentiefiguren, waarbij de schrijver tot de vergelijkingen van echte hyperbolen en Cassini'sche ovalen komt, vindt men in: Mr. T. K. Chinmayanandam, On Haidinger's Rings in Mica. Proc. Royal Society. Vol. XCV, p. 176—189.

J. W. N. LE HEUX: „Verklaring van eenige Interferentiefiguren van Een- en Twee-assige Kristallen door Superpositte van Ellipsenbundels".

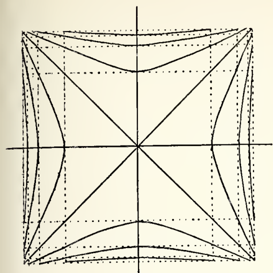


Fig. 2.

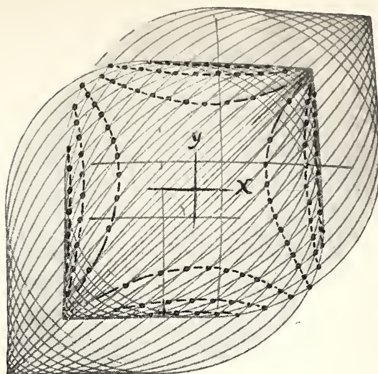


Fig. 3.

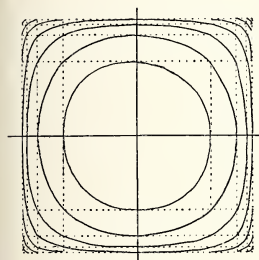


Fig. 4.

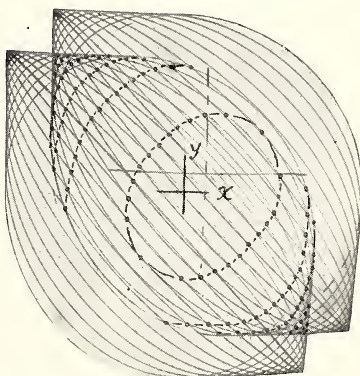


Fig. 5.

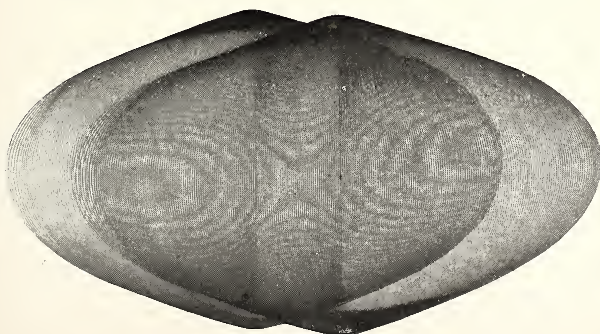


Fig. 6.

Natuurkunde. — W. H. KEESOM en J. DE SMEDT: *„Over de diffractie van Röntgen-stralen in vloeistoffen."* (Mededeeling N°. 10 uit het Laboratorium voor Natuurkunde en Physische Scheikunde der Veeartsenijkundige Hoogeschool).

(Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN).

§ 1. *Inleiding.* Het onderzoek met behulp van Röntgenstralen van de structuur van stoffen, die eerst bij lagere temperaturen dan de gewone vast of vloeibaar worden, schijnt van bijzonder belang, wijl deze stoffen behooren tot degene, die de eenvoudigste chemische samenstelling bezitten (in gasvorm b.v. een- of twee-atomig), en hun moleculen uit lichte atomen bestaan (gering aantal electronen), en dus met deze stoffen verkregen experimenteele uitkomsten het gemakkelijkst zullen kunnen leiden tot gevolgtrekkingen, die voor het inzicht in de structuur, niet alleen van den kristaltoestand, maar ook van het molecuul en het atoom, van belang zijn.

Wij zijn dan ook gaarne ingegaan op de uitnoodiging van Prof. KAMERLINGH ONNES om in zijn laboratorium een dergelijk onderzoek betreffende de tweeatomige stoffen zuurstof, stikstof, zoo mogelijk waterstof, enz. en de eenatomige als b.v. argon, te komen verrichten. Bij de verdere uitwerking van het plan voor dit onderzoek, waartoe wij te Leiden eenige voorbereidende proeven deden, trad de vraag of ook de vloeibaar gemaakte gassen een diffractiefiguur geven, wanneer men een bundel Röntgenstralen er doorheen zendt, evenals dat bij de door DEBIJE en SCHERRER[1]) onderzochte vloeistoffen het geval was, het eerst op den voorgrond. Daar bleek, dat daarbij nog enkele technische moeilijkheden op Röntgenologisch gebied moesten overwonnen worden, werd besloten de voorbereidende proeven te Utrecht voort te zetten voor zoover daar de vloeibare gassen te verkrijgen en te behandelen zouden zijn. Hierbij werden eenige uitkomsten verkregen, die in het volgende worden medegedeeld. Deze proeven hebben zich behalve over vloeibare zuurstof en argon[2]), ook over eenige bij gewone temperatuur vloeibare stoffen uitgestrekt.

---

[1]) P. DEBIJE en P. SCHERRER, Nachrichten Göttingen 1916.

[2]) Ons verstrekt door de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, waarvoor wij hier onzen vriendelijken dank betuigen.

§ 2. *Apparaat.* Fig. 1 stelt voor het vacuumglas g, met aangebouwde camera c, waarin het vloeibare glas werd geschonken teneinde het met den Röntgenbundel, die door het met een aluminiumblaadje afgesloten diafragma d van tin (lengte 34 mm., diameter van de opening 2 mm.) begrensd wordt, te bestralen. Het binnenglas eindigt beneden ten slotte in een nauw gedeelte, dat eerst bestond uit een met wolframine aan koper gesoldeerd buisje van aluminium van 3 mm. diameter en 0,015 mm. wanddikte, later uit een glazen buisje van 2 mm. diameter en een wanddikte van 0,002[5] tot 0.01 mm.[1]). Het glas was behalve tusschen b_1 en b_2 verzilverd.

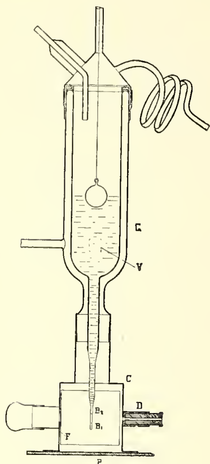


Fig. 1.

Aan het buitenglas is met een slijpstuk verbonden de camera, straal 27,5 mm., waarin de film f (Eastman dupli-tized X-ray film) op de wijze als bij DEBIJE en SCHERRER langs den cylinderwand is uitgespannen. Voor het inbrengen en uitnemen van de film, die in zwart papier gewikkeld was, werd de camera van de plaat p, waarop zij met een geslepen rand was vastgekit, losgemaakt. Overal waar noodig werd met picein dichtgemaakt. Het vacuum, dat met eene LANGMUIR condensatie-pomp, met de roteerende kwikpomp van GAEDE als voorpomp, werd tot stand gebracht, was voldoende om met eene enkele vulling van 200 cM^3 van het vloeibaar gemaakte gas ruim meer dan 5 uur te exponeeren.

De Röntgenstralen werden geleverd door een metalen SIEGBAHN buis met Cu-antikathode. De K_β stralen werden weggefiltreerd door een Ni-plaatje van 0,01 mm. De stroom, geleverd door een inductorium met gasonderbreker, bedroeg ± 10 mA., spanning ± 25 KV., expositietijd gewoonlijk 5 uren.

Voor eene opname van de Röntgen-interferentie-figuur van ijs (zie § 3), werd een gedeeltelijk met water gevulde glazen buis, beneden eveneens eindigende in een dunwandig glazen buisje als

---

[1]) Wij danken de vervaardiging van deze dunwandige buisjes van aluminium en van glas resp. aan de vaardigheid van de amanuenses 1e klasse J. J. VAN DER SLUIS en A. R. B. GERRITSE, van wie de laatste ook vele der hier vermelde opnamen heeft verricht.

bovengenoemd, in het met vloeibare lucht gevulde vacuumglas met dunwandig glazen uiteinde naar beneden gelaten. Onder de expositie werd die buis van tijd tot tijd gedraaid.

De vloeistoffen bij gewone temperatuur werden in een eenvoudiger glazen apparaat met dunwandig uiteinde, passende op dezelfde camera, geexponeerd, waarbij de camera eveneens luchtledig werd gezogen.

§ 3. *Waarnemingsresultaten.* Geëxponeerd zijn vloeibare zuurstof, vloeibaar argon, benzol, water, aethylalcohol, aethylaether, mierenzuur, zwavelkoolstof, broom.

Hierbij hebben zwavelkoolstof en broom (in glazen buisjes) geen duidelijke diffractiefiguur gegeven [1]).

De andere vloeistoffen gaven in de eerste plaats een intensieven nagenoeg cirkelvormigen diffractiering. In fig. 2 op de bijgevoegde plaat is de diffractiering van zuurstof afgebeeld.

Van argon zijn twee opnamen gedaan, eene in een aluminiumbuisje, de tweede in een glazen buisje.

Daarvan heeft alleen de eerste een duidelijk diffractiebeeld gegeven [2]).

TABEL I.

Stof	φ	a	$1.33\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$
zuurstof	27°	4.0 Å	4.0 Å
argon	27	4.0	4.1
benzol	18	6.0^5	5.9
water	29	3.7^5	3.6
aethylalcohol	22	4.9	5.2
aethylaether	19	5.7	6.2
mierenzuur	24	4.5	4.5

In tabel I is onder φ aangegeven de halve tophoek van den door de afgebogen Röntgenstralen gevormden kegel.

Uit het overeenstemmen van de diffractieringen van zuurstof en van argon zou met eenig recht het vermoeden kunnen worden afgeleid, dat die ringen zouden afkomstig zijn van eenzelfde veront-

[1]) Vermoedelijk wijl bij deze stoffen wegens hun grooter absorptievermogen voor Röntgenstralen het door de vloeistof afgebogen Röntgenlicht niet uitkwam boven dat, hetwelk door het glas werd afgebogen.

[2]) De verklaring hiervan is vermoedelijk dezelfde als die in noot 1 genoemd.

reiniging, b.v. van kleine ijskristalletjes. Dat dit niet het geval is, bleek eenerzijds doordat zuurstof, na te zijn gedroogd door KOH en P_2O_5, daarna vloeibaar gemaakt en overgedestilleerd in van te voren gedroogde apparaten, dan door een wattenfilter afgeschonken in het van te voren gedroogde en met droge lucht gevulde vacuumglas [1]), waarin zich boven den ingang van het nauwe deel nogmaals een wattenfilter bevond, denzelfden ring gaf. Anderzijds doordat bij eene opname van ijs (zie § 2) omgeven door vloeibare lucht bleek, dat geen der interferentielijnen van ijs met den ring van zuurstof samenvalt.

Het diffractiebeeld van water vertoont nog eene interessante bijzonderheid (zie fig. 3 op de bijgevoegde plaat). Onmiddellijk aansluitende aan den intensieven diffractiering vertoont de film eene zeer aanmerkelijke, vrijwel gelijkmatige zwarting, die vrij scherp begrensd is bij $\varphi = 46°$.

Ook bij enkele andere vloeistoffen waren, hoewel onduidelijk, aanwijzingen van eene soortgelijke zwarting aanwezig.

Bij zuurstof en bij argon is op de het best geslaagde films behalve de in tabel I aangegeven ring nog een zwakke tweede ring aanwezig, voor zuurstof bij $\varphi = 46°$, voor argon bij $\varphi = 49°$.

§ 4. *De intensieve diffractiering is afkomstig van de samenwerking van naburige moleculen.* Gelijk door EHRENFEST [2]) en door DEBIJE en SCHERRER (l.c.) is aangetoond, kan een diffractiering als de in § 3 gevondene ontstaan door interferentie van de Röntgenstralen, die worden afgebogen door naar het toeval georiënteerde systemen telkens van twee (of meer) deeltjes, die een vasten onderlingen afstand hebben (de twee atomen in een twee-atomig molecuul b.v., waarbij elk der atomen als één enkel afbuigend centrum wordt beschouwd). Tusschen den hoek φ en den afstand a der twee afbuigende deeltjes bestaat dan (zie EHRENFEST l.c.) de betrekking:

$$a = \frac{7,72\,\lambda}{4\pi \sin\frac{\varphi}{2}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

als λ de golflengte der Röntgenstralen is.

De aldus (met $\lambda = 1,54$ Å) berekende waarden van a zijn in tabel I opgenomen.

[1]) Door een klein venster v in het vacuumglas kon geconstateerd worden, dat de vloeistof volkomen helder was.

[2]) P. EHRENFEST, Deze verslagen 23, p. 1132, Febr. 1915. Zie ook P. DEBIJE, Ann. d. Phys. (4) 46, p. 809, 1915

In de eerste plaats volgt nu uit het feit, dat ook argon een dergelijke diffractiering geeft, dat deze diffractiering, althans voor argon, niet te danken is aan de samenwerking van atomen in het molecuul.[1])

Dat dit ook voor zuurstof niet het geval is, valt reeds onmiddellijk te vermoeden uit den onwaarschijnlijk, zoo niet onmogelijk grooten afstand, dien de atoomcentra (zie tabel I) dan zouden moeten hebben.

Daarentegen beantwoordt de volgens (1) berekende afstand der interfereerende deeltjes aan den afstand van naburige molecuulcentra, indien men deze gerangschikt denkt op de wijze als de centra van zoo dicht mogelijk opeengepakte bollen. De bedoelde afstand is in de laatste kolom van tabel I opgenomen ($M =$ moleculairgewicht, $d =$ dichtheid). Kleine afwijkingen zouden, voor zoover zij niet binnen de grenzen van nauwkeurigheid vallen, aan afwijking van de bolvormigheid, of wel aan de in § 6 te behandelen omstandigheid kunnen worden toegeschreven.

Wij meenen daaruit het besluit te mogen trekken, dat de hier verkregen intensieve diffractiering aan de interferentie van het door naburige *moleculen* [2]) afgebogen Röntgenlicht te danken is[3]).

Aangezien ook voor benzol de bovengenoemde overeenstemming tusschen a en den afstand van naburige moleculen bij rangschikking volgens zoo dicht mogelijke opeenpakking bevestigd gevonden wordt, meenen wij dat ook voor deze stof het hierbovengestelde geldt, in tegenstelling met de meening van DEBIJE en SCHERRER (l.c.), dat deze diffractiering aan de atomen in het molecuul zou te danken zijn.

---

[1]) Tenzij dan dat argon in den vloeistoftoestand meeratomig zou zijn, wat echter door hetgeen volgt niet waarschijnlijk gemaakt wordt.

[2]) Hiermede is niet gezegd, dat men te doen heeft met de samenwerking van telkens slechts twee moleculen tegelijk. Integendeel zou de betrekkelijke scherpte van den diffractiering, voor zoover zij niet bepaald wordt door den vorm van de betrekking tusschen de hoeveelheid Röntgenlicht en de daardoor veroorzaakte zwarting van de film, kunnen wijzen op eene samenwerking van meer moleculen tegelijk. Deze zouden dan in de vloeistof groepsgewijze meer of minder regelmatig gerangschikt kunnen zijn onder de werking van krachten overeenkomstig aan die, welke beneden het smeltpunt de regelmatige structuur in den kristaltoestand in stand houden.

Zoo zouden b.v. de *beide* ringen van argon verklaard kunnen worden door aan te nemen dat in de vloeistof een aantal groepen aanwezig zijn, waarin de atomen gerangschikt zijn in een gecenterd kubisch net. De genoemde ringen beantwoorden dan aan de vlakken (110) en (211), de netribbe zou zijn 4,65 Å. Voor den afstand van twee naburige atoom-centra volgt dan weer 4,0 Å, als in tabel I.

In de plaats dier atoom-centra zouden dan bij zuurstof, met het oog op de volkomen analogie in het gedrag van zuurstof en argon, treden de molecuul-centra.

[3]) De mogelijkheid hiervan werd reeds door DEBIJE en SCHERRER l.c. erkend.

§ 5. Is de in de vorige § gestelde opvatting juist, dat de waargenomen diffractiering te danken is aan de interferentie van het door naburige moleculen afgebogen Röntgenlicht, dan zijn de afmetingen dier buigende deeltjes niet meer te verwaarloozen ten opzichte van hun onderlingen afstand, en rijst de vraag: in hoeverre is de uit (1) berekende afstand te beschouwen als den afstand van de *centra* der moleculen?

Aangezien het de electronen zijn, die als eigenlijke buigende deeltjes fungeeren, kan deze vraag slechts beantwoord worden wanneer de juiste positie der electronen in het molecuul op elk oogenblik bekend is.

Ten einde toch eenig oordeel in deze quaestie te verkrijgen, beschouwen we eens het geval van moleculen, die elk zouden bestaan uit een kern (die geacht wordt bij de buiging niet mede te werken) en een electron, dat zich vrij over een bol met straal r beweegt (zoodat het in elk volume-element even langen tijd doorbrengt). Een systeem van naar willekeur georiënteerde paren van zoodanige moleculen, alle met denzelfden afstand a der molecuulcentra, geeft dan in eene richting, die een hoek φ maakt met de richting van het invallende licht, eene intensiteit evenredig aan

$$1 + 9\frac{\{\sin \alpha r - \alpha r \cos \alpha r\}^2}{\alpha^6 r^6} \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

als

$$\alpha = \frac{4 \pi \sin}{\lambda} \frac{\varphi}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De afleiding dezer uitdrukking geschiedt door geschikte uitbreiding van de door Ehrenfest (l.c.) voor het eenvoudige geval van twee puntvormige buigingscentra gegeven berekening.

Is r niet klein vergeleken met a, dan beantwoordt het eerste maximum niet meer aan de betrekking (1), doch komt daarin in plaats van 7,72 een andere factor. Stelt men b.v. $a = 4$ Å, $r = 1,25$ Å, dan is deze factor 7,42.

De invloed van de ruimtelijke uitgebreidheid van het molecuul is dan dus betrekkelijk gering. Te meer zal dit het geval zijn, als de (gemiddelde) electronendichtheid in het molecuul in de centrale deelen grooter is dan peripheer.

Zijn de moleculen zoover tot elkander genaderd, dat zij elkander aanraken, dan is de invloed grooter. Voor de eenvoudig gebouwde moleculen, als boven ondersteld, zou dan de factor in (1) 10 % kleiner worden.

§ 6. *Water.* De zwarting, die in het diffractiebeeld voor water rondom den boven behandelden diffractiering aanwezig is, schijnt te

W. H. KEESOM en J. DE SMEDT: „Over de diffractie van Röntgenstralen in vloeistoffen".

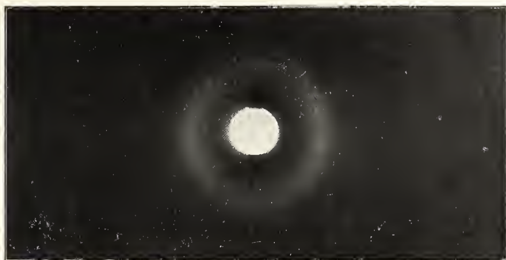


Fig. 2.
Vloeibare zuurstof met *Cu*, $K\alpha$-stralen.

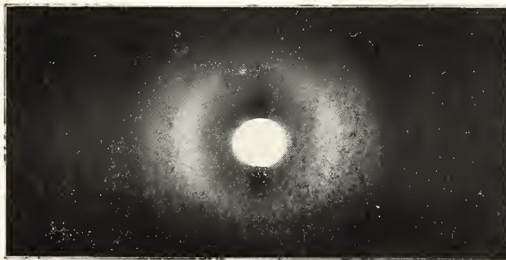


Fig. 3.
Water met *Cu*, $K\alpha$-stralen.

wijzen op een betrekkelijk groot aantal paren van moleculen, met een onderlingen afstand die kleiner is dan die, welke beantwoordt aan genoemden diffractiering, en dien wij hier den normalen zullen noemen.[1]) De grens van die zwarting ($\varphi = 46°$) beantwoordt dan aan den kleinsten afstand tusschen de centra van twee naburige moleculen. (1) levert hiervoor 2,4 Å.

De verdere bestudeering van de zwarting in het diffractiebeeld der vloeistoffen levert dus eens directe methode van onderzoek voor de wijze waarop de moleculen in de vloeistof, wat betreft hunne onderlinge afstanden, verdeeld zijn. Hieruit zullen dan tevens over het krachtveld der moleculen conclusies getrokken kunnen worden.

Met het feit, dat bij water naar verhouding een bijzonder groot aantal moleculparen met kleineren afstand dan den normalen voorkomt, zullen dan de bijzonderheden in de thermodynamische eigenschappen, die het water tot de associeerende stoffen hebben doen rekenen, samenhangen. Een bijzonder aantal dubbel- of meervoudige moleculen, die zouden gevormd zijn, doordat enkelvoudige moleculen zich aan elkander leggen, wordt hier echter niet gevonden.

§ 7. *Zuurstof en argon.* In verband met het in § 6 bij water gevondene schijnt het aangewezen den tweeden zwakken ring bij zuurstof en argon toe te schrijven aan paren van moleculen, die elkander aanraken [2]).

Voor den afstand der centra zou dan volgens (1) gevonden worden bij zuurstof 2.4 Å, bij argon 2.3 Å.

Volgens het in § 5 slot opgemerkte zouden deze waarden echter nog eene kleine wijziging kunnen ondergaan.

Stellen we deze uitkomsten tegenover die, welke wij bij water verkregen, dan zou hier volgen 1°. dat er bij zuurstof en argon een aanmerkelijk geringer aantal moleculparen zijn met kleineren afstand dan den normalen, 2°. dat bij zuurstof en argon laatstgenoemde moleculen bij voorkeur zoo dicht mogelijk tegen elkander aan liggen.

Men is dan geneigd dit verschillend gedrag toe te schrijven aan een verschil in de krachtvelden: het water zou dan hebben een intensiever, zich verder, doch gelijkmatiger uitstrekkend krachtveld, zuurstof en argon een krachtveld, dat zich meer in de onmiddellijke nabijheid van het molecuul doet gevoelen. Zoo uit zich dan het dipolair karakter van het watermolecuul eenerzijds, het quadrupolair resp. eventueel octopolair) karakter van het zuurstof- en het argonmolecuul (atoom) anderzijds.

[1]) Dat in tabel I de gemiddelde afstand (3,6 Å) voor water kleiner gevonden wordt dan den normalen (3,75 Å), stemt daarmede overeen.

[2]) Zie echter ook p. 91 noot 2.

Natuurkunde. — G. HERTZ: *„Over de gemiddelde weglengte van langzaam loopende electronen in neon en argon."*

(Aangeboden door de Heeren P. EHRENFEST en J. P. KUENEN).

De aanleiding tot de metingen, die in het volgende besproken zullen worden, waren onderzoekingen over het rendement bij onelastische electronen-botsingen in neon en argon even boven de aanslagspanning.

Zooals bekend is, verloopen de botsingen tusschen electronen en atomen van een edelgas beneden de voor ieder gas karakteristieke aanslagspanning volgens de wetten van de elastische botsing. Zoodra echter de kinetische energie van een electron de door de aanslagspanning bepaalde grenswaarde overschrijdt, is dit electron in staat, bij botsing energie aan het atoom over te dragen en het daardoor uit zijn normalen toestand in een hoogeren quanta-toestand te brengen. Er treedt echter in geen geval bij iedere botsing tusschen een electron met voldoende snelheid en een atoom zulk een overdracht van energie op, slechts een bepaald, bij edelgassen waarschijnlijk zeer klein, gedeelte van al zulke botsingen verloopt onelastisch en geeft aanleiding tot quanteuze afgifte van energie. Dit gedeelte noemen wij het rendement voor de betreffende onelastische botsing. Het is gelijk aan de waarschijnlijkheid, dat een botsing, waarbij het electron de vereischte energie bezit, ook inderdaad tot energie-afgifte voert. Het is natuurlijk een functie van de electronensnelheid; over den aard van deze functie is nog weinig bekend.

De beide edelgassen neon en argon vertoonen bij de glimontlading een karakteristiek verschillend gedrag, wat zich o.a. daarin uit, dat neon onder de zelfde omstandigheden veel intensiever straalt in het zichtbare spectrum dan argon. Uit proeven van G. HOLST en E. OOSTERHUIS[1]) is gebleken, waaraan dit verschillend gedrag zeer waarschijnlijk moet worden toegeschreven; zij vonden nl. dat, wanneer electronen onder den invloed van een electrisch veld een snelheid verkrijgen, deze in *argon* hun kinetische energie boven de aanslagspanning in belangrijke mate afgeven aan de gasmoleculen en ze daardoor opwekken tot uitzending van ultraviolet licht (resonantie),

[1]) G. HOLST en G. OOSTERHUIS, Physica. 1, 78, 1921.

terwijl in neon slechts een zeer klein gedeelte van de botsingen tot opwekking van ultraviolette emissie leidt en het meerendeel der electronen pas na het doorloopen van de ionisatiespanning hun energie aan de neon-atomen afgeven en daardoor ionisatie bewerken. Het lag nu voor de hand, te verwachten, dat de eerste onelastische botsing in neon en in argon een zeer verschillend rendement hebben zou. Voorloopige proeven over de relatieve waarde van het rendement in deze gassen hebben echter getoond, dat dit onderscheid in ieder geval niet groot genoeg is, om het verschillende gedrag te verklaren. Er moest dus nog een andere oorzaak voor zijn. Behalve de aanslagspanning en het rendement staat nog een grootheid in direct verband met het aantal onelastische botsingen en dit is de vrije weglengte der electronen. Hiervoor heeft men tot nutoe steeds de uit de kinetische gastheorie volgende waarde voor deeltjes met te verwaarloozen afmetingen en zeer groote snelheid aangenomen, nl. het $4\sqrt{2}$-voudige van de gemiddelde weglengte der gasmoleculen.

Kort geleden hebben echter H. F. Mayer [1]) en C. Ramsauer [2]) bij metingen van de gemiddelde weglengte van langzame electronen gevonden, dat deze ook bij kleine waarden der electronensnelheid van de snelheid afhankelijk is, en wel bij verschillende gassen in geheel verschillende mate. In het bizonder vond Ramsauer een zeer belangrijk onderscheid tusschen neon en argon. Terwijl n.l. in neon de gemiddelde vrije weglengte slechts weinig afhankelijk is van de electronensnelheid en vrijwel gelijk aan de volgens de gastheorie berekende waarde, vertoont zij bij argon bij zeer langzame electronen (beneden 1 Volt) abnormaal groote waarden en neemt dan tot bij ongeveer 12 Volt af tot een minimum, dat ongeveer een derde is van de waarde volgens de kinetische gastheorie.

Dit gedrag moet zeker van beteekenis zijn voor de verschijnselen, die bij het loopen van electronen door een gas optreden, in het bijzonder in argon, waar de minimale gemiddelde weglengte optreedt bij een spanning, die weinig verschilt van de aanslagspanning van argon.

Daar de vraag van de afhankelijkheid der gemiddelde weglengte van de electronensnelheid niet alleen van groot gewicht is voor het begrijpen van het gedrag van electronen in gassen, maar ook voor de atoomtheorie, scheen het mij gewenscht, deze afhankelijkheid door zoo eenvoudig mogelijke proeven te bevestigen en daarbij de verhouding der gemiddelde weglengtes in neon en argon zoo nauwkeurig mogelijk te bepalen, daar de kennis van deze verhouding bij

[1]) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. 64, 451, 1921.
[2]) C. Ramsauer, Physik. Zeitschr. 22, 613, 1921.

vergelijkende metingen in deze beide gassen noodig is. De gebruikte methode berust op den volgenden gedachtengang: Wanneer men electronen een bepaalde snelheid geeft en ze in een veldvrije ruimte in een edelgas laat bewegen, dan wordt hun beweging en hun verdeeling over de ruimte behalve door de geometrische dimensies van het toestel uitsluitend door de gemiddelde weglengte bepaald, zoolang de snelheid van de electronen niet grooter is dan die, overeenkomende met de aanslagspanning, m. a. w. zoolang de botsingen volkomen elastisch verloopen. Vult men het toestel dus na elkander met verschillende edelgassen, dan moet de electronenbeweging in het eene edelgas nauwkeurig dezelfde zijn als in het andere, mits de druk zoo wordt gekozen, dat de gemiddelde weglengte voor beide gassen dezelfde is. Zijn inderdaad de drukken der beide gassen zoo gekozen, dat de electronenbeweging in beide dezelfde is, dan geeft de omgekeerde verhouding der correspondeerende drukken onmiddellijk de gezochte verhouding der gemiddelde weglengtes bij gelijken druk. De onafhankelijkheid van de verhoudingen der correspondeerende drukken van de grootte van de drukken levert tegelijkertijd een controle op de juiste toepassing van de methode.

Van de methode tot meting van de absolute waarde van de gemiddelde weglengte onderscheidt de door mij gebruikte methode zich daardoor, dat het hier niet noodig is, een straal van nagenoeg parallel loopende electronen te gebruiken, en dat ook meervoudige botsingen het resultaat niet foutief kunnen maken.

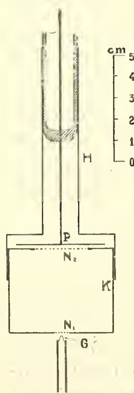


Fig. 1.

Het gebruikte apparaat is in Fig. 1 weergegeven. G is een wolframgloeidraad, N_1 en N_2 zijn gaasjes, P is een vangplaat en H is een metalen omhulsel, hetwelk verhindert, dat electronen langs een anderen weg dan door de ruimte tusschen de twee gaasjes van G naar P kunnen komen. Alle metaaldeelen waren van koper. Zij werden onmiddellijk voor het samenstellen van het apparaat met salpeterzuur schoon gebeten en hadden, nadat de afgewerkte buis gedurende 5 uren bij 400° gepompt was, een zuiver metallisch oppervlak. De gebruikte gassen waren zoo zuiver, dat zich met een gevoelige inrichting geen onelastische botsingen beneden de aanslagspanning lieten aantoonen.

Vooreerst werden enkele voorloopige metingen met een eenvoudiger inrichting gedaan, die zich daardoor onderscheidden van de in fig. 1 voorgestelde, dat het

gaasje N_2 ontbrak. Al zijn de op deze wijze verrichte metingen meer als qualitatieve te beschouwen, zoo worden toch de verkregen resultaten hier in het kort medegedeeld, daar zij op zeer eenvoudige wijze het verschillend gedrag van neon en argon duidelijk demonstreeren. Bij deze voorloopige metingen bevond het geheele apparaat zich op de potentiaal der aarde, behalve de gloeidraad, die op een variabele, negatieve potentiaal gebracht werd, om een electrisch veld te verkrijgen, dat de electronen van den gloeidraad naar het gaasje versnelt. De op de vangplaat P aankomende electronenstroom kon met een galvanometer gemeten worden. De metingen kwamen eenvoudig daarop neer, dat deze stroom, in zijn afhankelijkheid van de versnellende spanning tusschen G en N_1, in neon en argon van verschillende drukken gemeten werd. Om van eventueele kleine veranderingen van de stroomsterkte in den gloeidraad onafhankelijk te zijn, werd gelijktijdig met behulp van een tweeden galvanometer de totale van den gloeidraad uitgaande electronenstroom gemeten en het quotient gevormd van den op de plaat aankomenden stroom en den totalen, van den gloeidraad uitgaanden, electronenstroom, welk quotient bij de gebruikte lage temperaturen van den gloeidraad, steeds onafhankelijk was van de sterkte der electronenemissie van den gloeidraad. Dit quotient, vermenigvuldigd

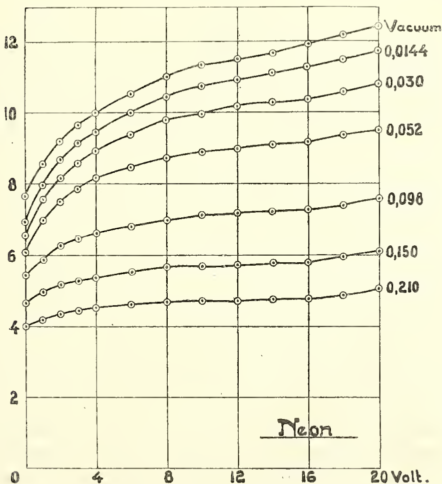


Fig. 2.

met een willekeurige constante, is in de kromme lijnen van fig. 2 en fig. 3, voor een reeks drukken, voor neon en argon uitgezet als functie van de tusschen G en N_1 aangelegde spanning. De bijge-

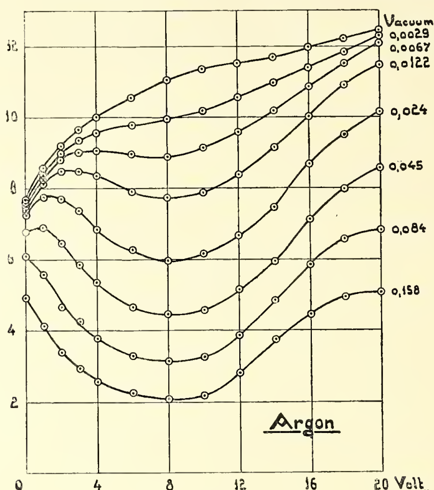


Fig. 3.

schreven getallen geven den gasdruk in mm. kwikzilver aan. Men ziet dadelijk het buitengewoon groote verschil in het gedrag der beide gassen. Terwijl in neon een verhooging van den druk voor alle electronensnelheden den op de vangplaat aankomenden stroom in ongeveer gelijke mate verkleint, ziet men, dat in argon voor een druk, waarbij beneden 1 Volt nog bijna geen invloed op de grootte van den stroom te merken is, bij 10 Volt reeds een belangrijke vermindering van dezen stroom plaats vindt. Daar de waargenomen vermindering van den stroom slechts een gevolg kan zijn van de botsingen der electronen met de atomen van het gas, kan men uit deze metingen qualitatief besluiten, dat de gemiddelde weglengte van de electronen in argon sterk afhankelijk is van de snelheid der electronen, in neon daarentegen niet of slechts in geringe mate. Voor quantitatieve toepassing leenen deze metingen zich alleen, zoolang men zich tot kleine electronensnelheden (tot ongeveer 10 Volt) beperkt, daar bij hoogere spanningen, bij het botsen van electronen tegen de metaalwanden, langzame electronen losgemaakt worden, die het resultaat kunnen bederven. Om de langzame electronen terug te

houden, werd het tweede gaasje N_2 aangebracht en tusschen N_2 en P een de electronen vertragende spanning aangelegd, die $^3/_4$ van de tusschen G en N_1 werkende, versnellende spanning bedroeg. Het resultaat van dergelijke reeksen van metingen is in de fig. 4 en 5 weergegeven, waarbij de bijgeschreven getallen weer den gasdruk in mm. kwikzilver aangeven. Om deze metingen te kunnen gebruiken, werd eerst door meting van de snelheidsverdeeling der electronen in vacuum, met behulp van variabele tegenvelden, vastgesteld, dat

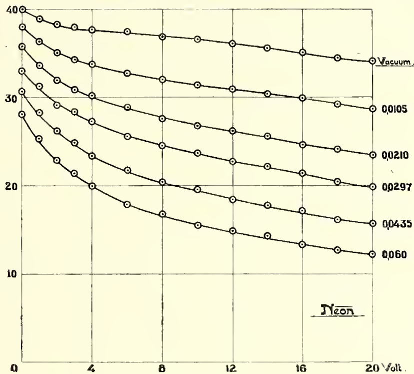


Fig. 4.

de afgelezen waarden van de spanning tengevolge van de aanvangsnelheid der electronen, spanningsafval van den gloeidraad en Volta-

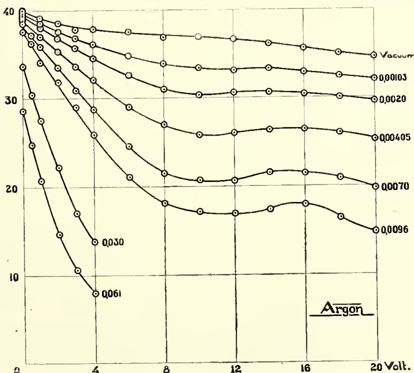


Fig. 5.

potentiaalverschil tusschen gloeidraad en gaasje, met 0.7 Volt moeten vermeerderd worden, om de met de werkelijke snelheid der electronen overeenkomende spanning te verkrijgen. Vervolgens werd voor een reeks van waarden der spanning de logarithme van den op de plaat aankomenden stroom uitgezet als functie van den druk in neon en argon. Dit moet, indien de veronderstellingen van de methode juist zijn, een soortgelijk verloop der krommen in neon en argon opleveren, zoodanig, dat voor iedere electronensnelheid de verhouding van de correspondeerende drukken in neon en argon (d. w. z. de drukken, die even groote op de plaat aankomende stroomen tengevolge hebben) constant is. Dit is nu inderdaad het geval voor alle electronensnelheden tot 16 Volt. Om dit aan te toonen, zijn in fig. 6 de op deze manier voor een reeks van electronen-

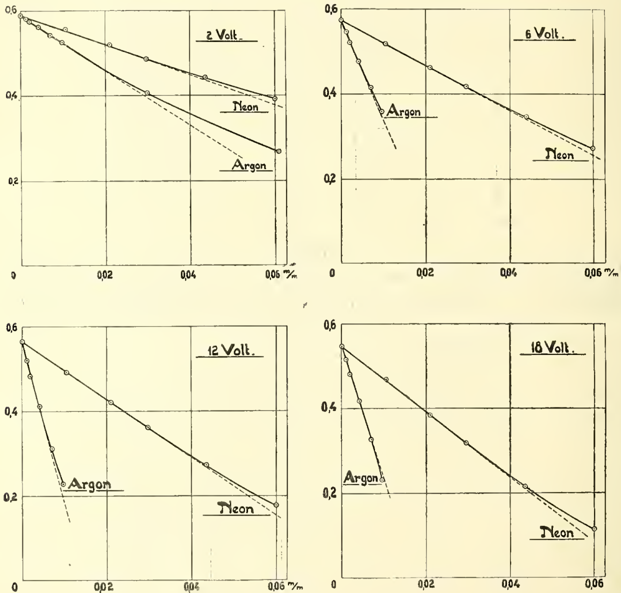


Fig. 6.

snelheden verkregen krommen weergegeven. Doordat de krommen in hun eerste deel rechtlijnig verloopen, kunnen we nl. uit de helling dezer rechtlijnige stukken zonder meer de verhouding van de corre-

spondeerende drukken en daarmede de verhouding van de gemiddelde vrije weglengtes der electronen verkrijgen.

Bij de hier gebruikte methode is voorop gesteld, dat alle botsingen tusschen electronen en atomen volkomen elastisch verloopen. Door het zeer geringe rendement van de onelastische botsing beneden de ionisatie-spanning in edelgassen is dit bij de hier gebruikte lage drukken en dientengevolge gering aantal botsingen in het gebied tusschen aanslagspanning en ionisatiespanning ongetwijfeld het geval. Anders is het boven de ongeveer 16 Volt bedragende ionisatiespanning van argon. Dit merkt men reeds in de krommen van fig. 5 door een afbuigen van de krommen bij 16 Volt bij hoogere drukken van het argon, en dientengevolge blijkt dan ook hier de verhouding der correspondeerende drukken niet meer nauwkeurig constant te zijn, zooals uit de 18 Volt-krommen van fig. 6 te zien is. Men ziet echter tegelijkertijd aan deze krommen, dat voor de lagere drukken het aantal ioniseerende botsingen nog zoo klein is, dat zij geen rol spelen, zoodat men ook hier uit de verhouding der hellingen van de rechtlijnige beginstukken de verhouding van de gemiddelde vrije weglengtes afleiden kan.

Als resultaat der metingen zijn de op deze wijze verkregen waarden voor de verhouding van de gemiddelde weglengte in neon en argon in fig. 7 als functie van de met de electronensnelheid corre-

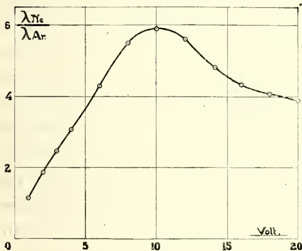


Fig. 7.

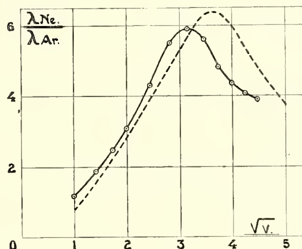


Fig. 8.

spondeerende spanning, en in fig. 8 als functie van den met de electronensnelheid evenredigen wortel uit deze spanning, uitgezet. De gestippelde lijn in fig. 8 stelt ter vergelijking de uit de metingen van Ramsauer verkregen waarden van deze verhouding voor. Zooals men ziet, wordt door deze metingen niet alleen het door Ramsauer gevonden feit der afhankelijkheid van de gemiddelde weglengte der electronen van hun snelheid, maar ook hun quantitatief verloop over

het algemeen bevestigd. Het maximum van de krommen vindt men hier echter bij een ongeveer 2 Volt lagere spanning dan bij RAMSAUER.

Theoretisch van bizonder belang is het gedrag van de uiterst langzame electronen. Daar bij dergelijke metingen, waar de electronensnelheid tot 0 nadert, de nauwkeurigheid noodzakelijkerwijze afneemt, is extrapolatie in deze richting steeds bedenkelijk. Stelt men het van RAMSAUER gevonden resultaat, dat in neon de electronen vrijwel normale waarde van de weglengte vertoonen, vooraan, dan schijnt volgens de voorgaande resultaten de gemiddelde weglengte van electronen in argon, wanneer de snelheid tot 0 nadert, niet de waarde oneindig te naderen, maar een waarde die ongeveer het drievoudige is van de volgens de gastheorie berekende waarde van de gemiddelde weglengte van zeer snel bewegende deeltjes met te verwaarloozen afmetingen. Op nauwkeurigheid kan dit getal echter geenszins aanspraak maken.

Het aantal botsingen, dat een electron gemiddeld bij het doorloopen van de lengteëenheid onder invloed van een electrisch veld van de veldsterkte E ondergaat in een gas, waarin het een gemiddelde weglengte λ heeft, is $\frac{1}{E\frac{e}{m}} \frac{v^2}{\lambda^2}$, dus omgekeerd evenredig met het quadrat van de gemiddelde weglengte. In argon bereikt de gemiddelde weglengte nu echter juist dicht beneden de 12 Volt bedragende aanslagspanning haar minimum van ongeveer $^1/_3$ van de waarde, berekend volgens de kinetische gastheorie. Wij kunnen dus besluiten, dat een electron van deze snelheid in argon bij het doorloopen van de lengteëenheid ongeveer 9 maal zooveel botsingen ondergaat, dan men volgens de gastheorie verwachten zou, terwijl het gedrag in neon ongeveer normaal is. Hieruit wordt duidelijk, dat in argon de met uitstraling van ultraviolet licht gepaard gaande onelastische botsingen boven de aanslagspanning reeds sterk te voorschijn treden onder omstandigheden, onder welke zij in neon nog nauwelijks te bemerken zijn.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Voor de boekerij der Akademie worden de volgende boekwerken ten geschenke aangeboden:

1°. door den Heer J. Böeseken een exemplaar van het academisch proefschrift van den Heer E. van Thiel: *„Acetyleeringen met azijnzuur-anhydried onder invloed van katalysatoren."*

2°. door den Heer Eugène Dubois, namens den Heer H. A. Brouwer, een exemplaar van diens *„Geologische onderzoekingen op het eiland Rotti."* (Overgedrukt uit „Nederlandsche Timor-expeditie" III).

3°. door den Heer Ernst Cohen een exemplaar van de *„Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques de Chimie, de Physique et de Technologie."* Volume IV, 1re Partie.

De vergadering wordt gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 29 APRIL 1922.

DEEL XXXI.

N°. 4.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.

Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Kennisgeving van de Heeren HOOGEWERFF en HIJMANS VAN DEN BERGH, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van den Minister van Buitenlandsche Zaken dd. 8 April 1922, waarbij de Minister aanbiedt om zijne medewerking te verleenen in verband met de voorgenomen Duitsch-Nederlandsch Astronomische expeditie naar Christmas Island. Deze aanbieding is met dank aanvaard.

3°. Circulaire van het te Brussel te houden XIIIe Congrès Géologique International.

4°. Missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 10 April jl. N°. 1654 Afd. K. W. houdende mededeeling, dat door de Koningin de benoeming is bekrachtigd van de Heeren WENT en HOLLEMAN, respectievelijk tot Voorzitter en Onder-Voorzitter der Afdeeling Wis- en Natuurkunde.

5°. Missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 31 Maart jl. N°. 1495 Afd. K. W., waarbij om bericht en raad wordt toegezonden een schrijven van Prof. KORTEWEG, Directeur van het Nederlandsch Bureau voor den Internationalen Catalogus voor natuurwetenschappelijke literatuur.

Nadat de Heer KORTEWEG ter zake nadere toelichting heeft gegeven deelt de Voorzitter mede, dat hij bij zijn bezoek aan Brussel, ter gelegenheid der Vergadering van den International Research Council tevens de vergadering van de internationale Conventie van den Internationalen Natuurwetenschappelijken Catalogus zal bijwonen.

6°. Missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 25 Maart jl. N°. 1034, waarbij wordt toegezonden ter fine van advies een verzoek van de firma MARTINUS NIJHOFF te 's-Gravenhage om eene subsidie van *f* 1500.— voor de uitgave van een werk van Jhr. Dr. E. J. G. EVERS getiteld: „Coleoptera Neerlandica”. De Voorzitter stelt dit schrijven in handen van de Heeren MAX WEBER en VAN BEMMELEN ter fine van prae-advies.

De Voorzitter deelt mede, dat dezen morgen eene vergadering in pleno is gehouden van de I. C. O. Commissie (Internationale Commissie voor Circumpacifisch Onderzoek). Tot deze Commissie zijn nog vier nieuwe leden toegetreden, de Heeren Dr. A. A. L. RUTGERS te Medan, Dr. H. TEN CATE te Meran, C. H. DE GOEJE, Chef van den

Dienst van Scheepvaart te Weltevreden en Kolonel A. van Lith, Hoofd van den Topographischen Dienst te Weltevreden.

In deze vergadering is ingekomen een schrijven van de Nederlandsche Kamer van Koophandel te New-York, die met groote ingenomenheid had kennisgenomen van het voornemen der commissie om een aantal brochures uit te geven over den huidigen stand van het wetenschappelijk onderzoek in Nederlandsch-Indië. De Nederlandsche Kamer van Koophandel voornoemd biedt aan, den inhoud van deze brochures in haar tijdschrift: „Holland and its Colonies" op te nemen en zorg te dragen voor hun verspreiding in Amerika. De I. C. O. Commissie besloot dit aanbod dankbaar te aanvaarden.

De Voorzitter richt een woord van welkom tot de correspondenten Braak en de Jong en verheugt zich zeer over hunne aanwezigheid. Hij spreekt den wensch uit dat zij, gedurende hun verblijf hier te lande, de vergaderingen der Akademie dikwijls zullen bezoeken.

Ook richt de Voorzitter een woord van welkom tot het buitenlandsch lid, den Heer Einstein.

Microbiologie. — C. A. H. VON WOLZOGEN KÜHR: *„Het Voorkomen van Sulfaatreductie in diepere Aardlagen".*

(Aangeboden door de Heeren G. VAN ITERSON JR. en F. A. F. C. WENT).

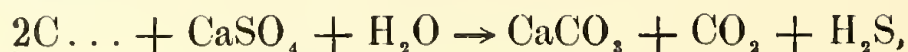
§ 1. *Inleiding.*

Het verdwijnen van organische stof op grootere diepten in den bodem heeft sedert lang een onderwerp van onderzoek uitgemaakt. De bezwaren hieraan verbonden hangen vooral samen met de steriele monstername op dergelijke diepten, welke voor het mikrobiologisch onderzoek een eerste vereischte is.

Het oxydatieproces, waarbij organische stof verdwijnt, kan zoowel door vrije als gebonden zuurstof plaats grijpen. Bij afsluiting van lucht, zooals dit in diepere aardlagen het geval is, zal derhalve sprake zijn van oxydatie door gebonden zuurstof.

Het is nu de vraag, op welke wijze dit mikrobiologisch kan geschieden.

Onder den naam van sulfaatreductie is het proces bekend, waarbij onder afsluiting van lucht, organische stof in den bodem wordt geoxydeerd met behulp van gebonden sulfaatzuurstof. Dit anaërobe proces wordt bewerkt door Microspira desulfuricans, in 1895 door BEIJERINCK [1]) ontdekt. Als exotherm proces komt bij deze oxydatie energie vrij, welke door de sulfaatreduceerende spirillen physiologisch wordt benut. De bruto-vergelijking voor de sulfaatreductie geeft het volgende schema:



$$2C\ldots + CaSO_4 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2S,$$

waarin C... de koolstofbron voorstelt.

Microspira desulfuricans komt voor in grachtmodder en het slik onzer wadden. De grijze, blauwzwarte tot zwarte kleur der gronden waarin sulfaatreductie plaats grijpt, is toe te schrijven aan zwavelijzer, in welken vorm de vrijkomende zwavelwaterstof door aanwezige ijzerverbindingen gebonden wordt.

Minder onderzocht is het voorkomen van de sulfaatreduceerende mikrobe op grootere bodemdiepten en opgaven hierover zijn, voor zoover mij bekend, zeer schaarsch. Zoo geeft JENTZSCH [2]) op, dat in

[1]) Ueber Spirillum desulfuricans als Ursache von Sulfatreduktion. Verzamelde Geschriften. 3de deel, pg. 102.

[2]) Zeitschrift d. Geol. Ges. 1902. 54, pg. 144. Vergelijk RAMANN, Bodenkunde, pg. 180.

diepere zeesliklagen van ongeveer 40 M. en meer, reductieprocessen optreden, waarbij zwavelwaterstof en zwavelijzer gevormd worden, die door hem aan de ontleding van eiwitstoffen worden toegeschreven. Het is echter waarschijnlijker, dat men ook hier met sulfaatreductie te doen heeft, daar deze onder de genoemde omstandigheden gebleken is, vrij algemeen voor te komen.

Een andere opgave is van Eug. Dubois [1]), die de omzetting van sulfaat onder vorming van zwavelijzer waarnam in de diepere alluviale kleilagen onder de Hollandsche duinen.

Een gelegenheid, om het voorkomen van sulfaatreductie in diepere bodemlagen te onderzoeken, deed zich voor, toen in het najaar van 1921 op het Wingebied der Amsterdamsche Duinwaterleiding een aantal nieuwe bronnen geslagen werden langs het Sprenkelkanaal.

§ 2. *De wijze, waarop de zand-, klei- en veenmonsters uit de bronschachten verkregen werden.*

In verband met de bacteriologische monstername is het niet overbodig om hier in beginsel aan te geven, op welke wijze de nieuwe bronnen verkregen worden.

Een wijde ijzeren buis brengt men daartoe rechtstandig in een gegraven, ondiepen put. Het zand wordt nu op een grootere diepte uit de buis verwijderd, dan deze in den grond reikt, zoodat men haar gaandeweg een weinig dieper in den bodem kan laten zakken. Met behulp van schroefdraad is de eene buis aan de andere te verbinden, waardoor men het aldus verkregen buizensysteem de gewenschte lengte kan geven, noodig om een zekere brondiepte te bereiken.

De zandmassa's en de zoo nu en dan voorkomende klei- en veenbrokken, worden uit de buizen verwijderd met een z.g. puls, bestaande uit een hollen ijzeren cilinder van kleineren diameter dan die van de buis. Hij bezit van onderen een scherpen rand om het zakken in den zandgrond te bevorderen, terwijl de verzonken bodem voorzien is van een klep, die zich naar binnen opent. Door middel van twee ijzeren stangen, die aan den cilinderrand van den open bovenkant bevestigd zijn en in een gemeenschappelijk ophangpunt eindigen, is het mogelijk het toestel boven de buisopening aan een katrolinrichting te bevestigen. Wordt de puls in de natte zandmassa in de boorschacht met kracht op en neer bewogen, dan vult hij zich ten slotte geheel met een zandbrij. De gevulde puls wordt daarna aan de oppervlakte geheschen en hier door omstorten geledigd. Het

[1]) Het Leidsche Duinwater. Eene hydrologische studie. 1912, p. 19 en 20.

verwijderen van het zand uit de bronschacht op de beschreven wijze, wordt kortweg „pulsen” genoemd.

§ 3. *Het onderzoek naar de sulfaatreductie in de zand- en klei-monsters.*

Belangrijk uit chemisch en biologisch oogpunt is hierin de herkomst van het zwavelijzer, dat aan de grondmonsters een grauwe, grijsblauwe tot blauwzwarte kleur verleent. De voor de hand liggende veronderstelling, dat dit zwavelijzer door sulfaatreductie kon zijn gevormd, werd volkomen bevestigd door het onderzoek in deze richting ingesteld met de vele zand- en kleimonsters bij het pulsen verkregen. Aldus bleek de sulfaatreductie in de diepere aardlagen onder de duinen een algemeen voorkomend bacteriologisch proces te zijn.

Het aantoonen van de sulfaatreduceerende spirillen geschiedde volgens de ophoopingsmethode van BEIJERINCK, waarvoor als kultuurvloeistof[1]) is genomen:

Leidingwater	100	
Na-lactaat	0.5	
Asparagine	0.1	
$MgSO_4$. 7 aq.	0.05	(of gips)
$FeSO_4$. 7 aq.	0.001	

waarmede steriele stopfleschjes van ongeveer 150 c.c. inhoud, na infectie met een hoeveelheid van de te onderzoeken zand- of kleimonsters, geheel tot aan den hals gevuld werden, daarna met de stop volkomen afgesloten en geplaatst bij 25° C.

BEIJERINCK[2]) toonde aan, dat bij deze anaërobe werkwijze Microspira desulfuricans de uitsluitende oorzaak is van de optredende sulfaatreductie, kenbaar aan de vorming van zwavelwaterstof en het zwarte zwavelijzer.

Mijn kultuurfleschjes vertoonden in elk opzicht ditzelfde verloop van het reductieproces, zoodat hiermede de aanwezigheid van Microspira desulfuricans in de onderzochte zand- en kleimonsters bewezen is.

Het infectiemateriaal uit de zandmonsters werd met een steriele spatel aan het midden van de zandmassa uit de puls ontnomen en in steriele wijdmondschstopfleschjes ondergebracht. Na aankomst in het laboratorium, werden de monsters zoo spoedig mogelijk in onderzoek genomen.

---

[1]) A. VAN DELDEN. Beitrage z. Kenntn. d. Sulfaatreduktion durch Bakt. Centralbl. f. Bakt. 2e Abt. 1903. Bd. XI, pg. 83.

[2]) Verzamelde Geschriften. Dl. 4, pg. 53.

Van onberispelijk steriele monstername kon alleen bij de klei- en veenmonsters sprake zijn. Deze geschiedde volgens de aanwijzing van BEIJERINCK [1]), waarbij het monster in tweeën wordt gebroken. Aan de versche breukvlakte ontneemt men met een steriele spatel het benoodigde entmateriaal. De klei- en veenbrokken waren voor de genoemde bewerking zeer geschikt, daar bij het in tweeën breken de breukvlakte niet door afbrokkelende deeltjes der randen werd verontreinigd, hetgeen aan de compacte structuur der monsters in verband met hun vochtigheid te danken was.

De tijd, waarin de zwavelwaterstof-vorming in de kultuurfleschjes aanving voor eenzelfde hoeveelheid entstof, was zeer uiteenloopend en is vooral bij de sulfaatreductie sterk afhankelijk van het aantal levenskrachtige kiemen waarmede de proef wordt ingezet.

De klei- en veenmonsters, welke met de puls omhoog werden gebracht, waren afkomstig van de onder de duinlichamen verspreid liggende klei- en veenbanken. Zij vormden alle compacte kluiten, waarin de oorspronkelijke lagenstructuur, door sedimentatie ontstaan, behouden was gebleven. Daar deze klei- en veenlagen voor water nagenoeg ondoordringbaar zijn, vertegenwoordigt dus het inwendige ervan den oorspronkelijken bacteriologischen toestand van de grondlaag, waarvan het monster afkomstig is.

De klei- en veenkluiten waren uitwendig nat en inwendig, op het oog te oordeelen, matig vochtig. Het watergehalte van de klei bedroeg ongeveer 26°/₀; bij de kleimonsters, die veen in de lagenstructuur bevatten, was het vochtgehalte aanmerkelijk grooter, nl. ongeveer 50°/₀. De veenmonsters vertoonden het grootste watergehalte van ruim 77°/₀.

De grootte der klei- en veenbrokken wisselde af tusschen een zeer groote en een kleine vuist en bleek voor de bacteriologische monstername in elk opzicht zeer voldoende.

§ 4. *Overzicht der resultaten en beschouwingen van het onderzoek naar de sulfaatreductie.*

Het aantal grondmonsters der 9 bronnen, welke op sulfaatreductie werden onderzocht, zijn overzichtelijk in de volgende tabel samengevat.

De hoeveelheid infectie-materiaal voor elke sulfaatreductie-proef gebruikt, bedroeg 5 à 10 gram van het grondmonster. Na ½ à 3

[1]) Verzamelde Geschriften. Dl. 2, pg. 354. Noot 2.

weken bij 25° C. trad de sulfaatreductie in, welke tijd echter voor het veenmonster van B 31 5 weken bedroeg.

B 22	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31
21.6 M.	35 34 M.	35.30 M.	6.50 M.	*8.00* M.		6.50 tot 10.50 M.	*9.50* M.	*8.00* M.
							12.50 »	*14.00* »
			15.10 »	*13.25* *) »	*6.00* M.	14.00 tot 16.25 »	18.50 »	25.30 » (veen)
			17.50 »		6.50 »		32.50 »	
			28.50 »		16.50 »	*20.50* *) »	34.50 »	
			32.50 »		*29.00* »	*23.10* »		
					34.50 »			

B 22, B 24, enz. = bronnen.
De cijfers geven in meters de diepten beneden A.P. (Nieuw Amsterd. Peil) aan, waarvan de grondmonsters afkomstig zijn.
De *cursieve* cijfers zijn kleimonsters, welke organische deeltjes of veenlaagjes insluiten.
De niet-cursieve cijfers zijn zandmonsters.
*) = geen sulfaatreductie in kultuurfleschje.

Bij alle bronnen werd over de geheele diepte, ook bij de diepste bron van 34.50 M. beneden A.P., hoofdzakelijk zand aangetroffen, waarin onregelmatig liggende klei- en veenlenzen elkander afwisselden.

Alle zand- en kleimonsters, in de bovenstaande tabel aangegeven, gaven bij onderzoek op sulfaatreductie, op een paar uitzonderingen na, een overtuigend positief resultaat. De grauwe of grijze kleur der zandmonsters en de veelal blauwe tot blauwzwarte kleur der kleimonsters wijst derhalve op heerschende sulfaatreductie. Deze vangt aan op ongeveer 10 M. beneden het grondoppervlak (7.5 M—A.P.)[1]) tot omstreeks 37 M. (34.50 M.—A.P.) diep, de grootste diepte die hier werd onderzocht.

De voorwaarden, waaronder sulfaatreductie optreedt, zijn:

1°. Afwezigheid van zuurstof[2]).

2°. Voorkomen van organische verbindingen.

3°. Aanwezigheid van sulfaat en de benoodigde minerale verbindingen.

Aan de 1ste voorwaarde, de afwezigheid van zuurstof, is voldaan door de groote diepte beneden het grondoppervlak.

[1]) Het terras der bronnen aan het Sprenkelkanaal ligt op 2.5 M. boven A. P.

[2]) Sporen zuurstof worden hier niet bedoeld.

Aan de 2de voorwaarde, het voorkomen van organische verbindingen, is bij het veenmonster en ook bij kleimonsters met ingesloten veenlaagjes reeds op het oog voldaan. Dat ook de zanden kleimonsters, die geen op het oog te herkennen organische deeltjes insluiten, organische stof bevatten, kan door het chemisch onderzoek worden aangetoond, hetgeen met behulp van de kaliumpermanganaatmethode geschiedt. Hiervoor wordt het grondmonster met verdund zwavelzuur (0.1 norm.) gekookt en gefiltreerd. Het filtraat wordt geheel onder de waterkraan afgekoeld; hieraan voegt men nu druppelsgewijze kaliumpermangaat (0.01 norm.) toe. De eerste druppels worden onmiddellijk ontkleurd, hetgeen is toe te schrijven aan de oxydatie van ferro- en manganoverbindingen. Daarna treedt een oogenblik in, waarbij de kleur van het toegevoegde kaliumpermanganaat slechts langzaam verdwijnt: dit is de oxydatie van de organische stof, met het verdunde zwavelzuur geëxtraheerd, want in een druppel van dit extract, gebracht op een stukje filtreerpapier met roodbloedloogzout gedrenkt, is geen ferro meer aan te toonen.

De zandmonsters zijn veelal minder rijk aan organische verbindingen dan de kleimonsters, die dikwijls veenhoudend zijn. Vermoedelijk is hierdoor een krachtiger sulfaatreductie mogelijk dan in de zandmonsters en waarschijnlijk is dit de oorzaak, waarom de klei donkerder van kleur kan zijn dan het zand.

Door VAN DELDEN [1]) is aangetoond, dat voor de sulfaatreductie gemakkelijk oxydeerbare organische lichamen noodig zijn. In verband hiermede mag men aannemen, dat in de aangetoonde organische stoffen naast moeilijke, ook gemakkelijk oxydeerbare lichamen voorkomen, hetgeen indirect wel wordt bewezen door de optredende sulfaatreductie in de zand-, klei- en veenmonsters.

Ook aan de 3de voorwaarde, de aanwezigheid van de noodige minerale verbindingen, werd voldaan. Bij het onderzoek naar sulfaat konden slechts geringe hoeveelheden worden aangetoond, hetgeen verband houdt met het verdwijnen van sulfaat door sulfaatreductie.

Onder de minerale verbindingen vormt het ijzer met de vrijkomende zwavelwaterstof bij de sulfaatreductie het onoplosbare, zwartgekleurde zwavelijzer, waarop reeds in § 3 gewezen is.

Het voorgaande samenvattend, kan men zeggen, dat de aangetroffen anaërobe levenscondities in de diepere grondlagen, in bevredigende overeenstemming waren met de hierin voorkomende sulfaatreductie.

---

[1]) Centralbl. f. Bakt. Bd. XI, 2te Abt. 1903, pg. 83.

§ 5. *Het „aërobe" en „anaërobe" kiemgehalte der diepere aardlagen.*

Naast de aantooning der sulfaatreduceerende spirillen in de grondmonsters, kon hier tevens de vraag beantwoord worden, of er nog andere kiemen voórkwamen en óf deze behoorden tot de aëroben of anaëroben. Onderzocht werden de monsters:

B 28 29.00 M — A.P. (klei met ingesloten veen)
B 29 6.50 — 10.50 M — A.P. (klei).
B 31 25.30 M — A.P. (veen).

Voor het onderzoek naar het kiemenaantal werd, op de wijze als in § 3 beschreven, op steriele wijze entmateriaal aan de grondmonsters ontnomen, in steriel leidingwater opgeschud en gewogen. Hiervan werden telproeven aangelegd door uitzaaiing op vleeschgelatine. De telling der mikrobenkoloniën voor de aërobe plaatkulturen geschiedde na 48 en 72 uren (20° C.), waarna geen noemenswaardige vermeerdering der koloniën meer plaats had.

Voor het aanleggen van de anaërobe kultuurplaten voor de telproef werd de door mij gewijzigde kultuurmethode van Wright en Burri [1]) aangewend. Daar deze streng anaërobe kweekwijze zeer goede resultaten oplevert, zij hier de uitvoering ervan vermeld.

In een glasdoos met ingeslepen deksel wordt een kleiner petrischaaltje met gestolden voedingsbodem geplaatst, waarop de te kweeken anaëroben zijn uitgestreken of uitgezaaid. De ontstane ringvormige ruimte om 't schaaltje wordt eerst voorzien van nietontvette watten, waarop een laag ontvette watten komt te liggen. Deze wordt bevochtigd met 20 °/₀ kaliloog en daarna met evenveel 20 °/₀ pyrogalluszuur.

Gedurende deze bewerkingen blijft het petrischaaltje van zijn deksel voorzien. Nadat de watten met pyrogalluszure kali zijn gedrenkt, verwijdert men het petrischaaldekseltje en sluit de glasdoos met haar deksel, waarvan de ingeslepen rand met vaseline is bestreken. Men kan ook den rand van de glasdoos na het sluiten dichtparaffineeren. Om later het openen der glasdoozen te vergemakkelijken, is in den wand een klein gaatje gemaakt, dat met paraffine gesloten is en voor het openen van de doos doorgestoken wordt, ten einde de lucht toe te laten. Men licht nu het deksel gemakkelijk van de schaal.

---

[1]) J. H. Wright. A method for cultivation of anaerobic bacteria. Centralbl. f. Bakt. 1te Abt. 29, 1901, pg. 61. R. Burri. 2te Abt. 1902. 8, pg. 533.

Op gelijke wijze als bij de aërobe telproef werden in dezelfde grondmonsters het aantal anaëroben geteld.

Daar van de grondmonsters ook het spec. gew. was bepaald, kon het aantal kiemen hiervan in 1 c.c. worden opgegeven.

Van beide telproeven is het resultaat in de volgende tabel samengevat.

Grondmonster.	Aëroob. Aantal kiemen per c.c. grond.		Anaëroob. Aantal kiemen per c.c. grond.	
	Na 48 u.	Na 72 u.	Na 4 dagen.	Na 12 dagen.
B 28 29.00 M. — A.P. klei + veen.	15400	20000	818	409000
B 29 6.50—10.50 M. —A.P. klei.	20	130	—	400
B 31 25.30 M. — A.P. veen.	—	7000	103600	160000

De tijd, waarin de anaëroben een constant aantal koloniën gaven, was aanmerkelijk langer dan die van de aëroben.

Opvallend is, dat de anaërobe telproef een aanzienlijk grooter totaal aan kiemen oplevert, dan de aërobe, terwijl verder het kiemgehalte van B 28 en B 31 veel hooger is dan van B 29. Dit laatste houdt waarschijnlijk verband met het hoogere organisch stofgehalte van de eerste twee genoemde grondmonsters.

Ter vergelijking zij hieraan toegevoegd, dat het aantal bacteriën van het ruwe duinwater per c.c. in afgeronde getallen variëert tusschen 400 en 1800.

§ 6. *De aëroob en anaëroob gekweekte mikroben blijken meerendeels tot de facultatief anaëroben te behooren.*

Het aantal bacteriënsoorten in de vorige paragraaf op aërobe en anaërobe kweekwijze verkregen, was slechts gering, hetgeen bleek bij het onderzoek hunner eigenschappen. In het algemeen waren de anaëroben niet identiek aan de aëroben. [1]) De volgende tabel geeft het aantal aangetroffen mikrobensoorten aan.

---

[1]) Waarschijnlijk was B 29 anaëroob identiek aan één der soorten B 29 aëroob.

Overeenkomst in eigenschappen tusschen aëroben bestond in de zuurvorming uit glucose, de berlijnsch-blauwvorming uit ferriferri-

Grondmonster.	Aëroob.	Anaëroob.
B 28 29.00 M. — A.P.	2 soorten	4 soorten
B 29 6.50 — 10.50 M — A P.	2 »	1 soort
B 31 25.30 M. — A.P.	1 soort	4 soorten

cyanide, de zwavelwaterstofvorming uit vleeschbouillon (loodcarbonaatproef), de aesculinesplitsing, de katalasevorming en meestal het gemis van het vermogen om glucose te vergisten, lipase en diastase te vormen. Sporen werden niet gevormd.

Verschil in eigenschappen tusschen de beide mikrobengroepen bleek bij de volgende reacties. Door de anaëroben wordt uit nitraat vrij sterk nitriet gevormd, indican wordt meestal sterk gesplitst (oxydatie van indoxyl tot indigoblauw), invertase wordt matig gevormd, slijm (wandstof) uit saccharose krachtig. Deze eigenschappen missen de aëroben. Verder vervloeien deze de gelatine, de anaëroben niet.

Uit het onderzoek der eigenschappen gelukte het mij niet de ververschillende mikroben te determineeren.

Werden de aëroob gekweekte mikroben op hun anaëroob gedrag onderzocht, dan bleek alleen B 31 zeer goed bij luchtafsluiting te groeien, die van B 28 en B 29 daarentegen zeer slecht. Het voorkomen dezer aëroben schijnt er op te wijzen, dat vermoedelijk zeer geringe hoeveelheden lucht hier op grootere diepte in den bodem niet ontbreken en waarschijnlijk wordt aangevoerd met het door neerslag gevormde water, dat uiterst langzaam in de diepere grondlagen doordringt. De opgeloste zuurstof kan hierbij naar de verbruikplaatsen diffundeeren, als de laag, zooals hier de klei, voor water slecht doorlaatbaar is.

De anaëroob gekweekte mikroben groeiden bij luchttoetreding zeer krachtig, hetgeen reeds overtuigend bleek, wanneer de anaërobe kultuurdoozen na geopend te zijn, eenige dagen bij luchttoetreding bleven staan. De mikrobenkoloniën groeiden dan in korten tijd tot aanmerkelijk grootere koloniën aan. Ook in schuingestolde vleeschagarbuisjes ondergebracht, groeiden deze bacteriën aëroob zeer goed. Op deze wijze onderzocht, bleek het meerendeel der geïsoleerde bacteriën te behooren tot de *facultatief anaëroben*, welk feit goed

vereenigbaar is met het voorkomen dezer mikroben op grootere bodemdiepten.

§ 7. *Het onderzoek naar eenige andere specifieke mikrobensoorten.*

Onderzocht werd het voorkomen van de obligaat-aërobe nitrificeerende bacteriën en Azotobacter chroococcum, welk onderzoek, zooals wel was te verwachten, negatief uitviel.

Ook konden geen denitrificeerende mikroben en evenmin anaërobe boterzuur- en cellulose-afbrekende-bacteriën worden aangetoond.

§ 8. *De mangaan-theorie van* Van der Sleen *voor de oxydatie der organische stof op grootere bodemdiepten.*

Een beschouwing over het vraagstuk van de oxydatie der organische stof in diepere aardlagen is o.a. gegeven door W. G. N. van der Sleen in zijn verhandeling: „Bijdrage tot de kennis der chemische samenstelling van het duinwater in verband met de geo-mineralogische gesteldheid van den bodem." Hierover zegt de schrijver (pg. 50), dat op zoo groote diepte in den bodem bacteriën-invloed bij de oxydatie der organische stof uitgesloten schijnt en hij vermoedt, dat mangaanzouten hierbij als zuurstofoverdragers dienst doen. Verder zegt de schrijver (pg. 62): „.... ik geloof niet dat Microspira desulfuricans Beijerinck zoo diep in den bodem voorkomt, als wij zouden moeten aannemen, wanneer wij de sulfaatreductie enkel en alleen met behulp van dit mikro-organisme wilden doen plaats hebben."

Op pg. 51 vermeldt de schrijver eenige proeven, waarmede hij demonstreert dat mangaan in staat is zuurstof uit de sulfaten op een organische verbinding als hydrochinon, over te brengen. Hieruit de gevolgtrekking te maken, dat de oxydatie van de organische stof op groote diepte in den bodem op dezelfde wijze zou kunnen geschieden, lijkt mij niet geoorloofd, wanneer niet eerst door onderzoek is aangetoond, dat van een biologische oxydatie geen sprake is. Zulk een onderzoek is hier niet verricht. Het mag eenige verwondering wekken, dat de schrijver, die blijkens de bovengenoemde aanhaling uit zijn verhandeling, bekend was met de bacteriologische sulfaatreductie, nagelaten heeft een onderzoek hiernaar in te stellen, te meer, omdat Microspira desulfuricans door zijn anaëroob gedrag aangepast is aan het leven op grootere diepten in den bodem.

Op grond van het onderzoek, in de vorige paragrafen uiteengezet, waarbij gebleken is, dat de sulfaatreductie op grootere diepten onder de duinen algemeen voorkomt, mag veilig worden aangenomen, dat

de oxydatie der organische stof door Microspira desulfuricans geschieden kan, zonder dat hierbij door de mangaanverbindingen een rol vervuld behoeft te worden.

§ 9. *De omzetting van sulfaat in den kleihoudenden bodem der duinen en de sulfaatreductie door Microspira desulfuricans.*

Over de vraag, waaraan de aanwezigheid van zoogenaamd artesisch grondwater in de duingronden te danken is, werd in een praeadvies van G. A. F. Molengraaff en Eug. Dubois een antwoord uitgebracht door de Koninklijke Academie van Wetenschappen te Amsterdam[1]). Bij de opsomming van de chemische eigenschappen van het duinwater, wijst zij op de volgende omstandigheid:

„Van boven naar beneden in en onder de duinlichamen neemt het zwavelzuurgehalte van het water af, in verhouding met de totale dikte van de kleilagen, die daarin voorkomen, d. w. z. naarmate de hoeveelheid kleibodem, waardoor het water op zijn weg van boven naar beneden is gedrongen, toeneemt. Dit verschijnsel is het gevolg van het vermogen van kleihoudenden bodem om zwavelzuur om te zetten en dan vast te houden."

In de reeds aangehaalde verhandeling van Eug. Dubois[2]) over het Leidsche duinwater is een nadere toelichting te vinden omtrent de omzetting van het zwavelzuur in de kleilagen, welke bestaat in een reductieproces bij aanwezigheid van organische stoffen, onder vorming van zwavelijzer.

Uit de vorige paragrafen is duidelijk gebleken, dat de sulfaatreductie, welke niet alleen in de diepere kleilagen, maar ook in den zandbodem verloopt, veroorzaakt wordt door Microspira desulfuricans. Het leven dezer mikrobe, dat is aangepast aan anaërobe bestaansvoorwaarden, verklaart het algemeen voorkomen van de sulfaatreductie in de diepere aardlagen en vooral in den kleigrond met zijn veelal hooger organisch stofgehalte.

Zoolang de voorwaarden van dit typisch mikrobiologisch proces blijven vervuld, zal hierdoor de omzetting van het sulfaat onder vorming van zwavelijzer bewerkt worden en de oorzaak zijn, dat het diep-duinwater weinig of geen zwavelzure zouten bevat.

Heemstede, 24 Februari 1922.

---

[1]) Verslagen der Gewone Vergaderingen der Wis- en Natuurk. Afd. 1921. Deel XXX, pg. 212.

[2]) Het Leidsche Duinwater. Eene hydrologische studie, 1912, pg. 20.

Wiskunde. — H. J. VAN VEEN: „*Rotatieassen en symmetrievlakken van kwadratische omwentelingsoppervlakken door* 5, 6 *en* 7 *gegeven punten*".

(Aangeboden door de Heeren JAN DE VRIES en W. KAPTEYN).

§ 1. Zijn gegeven de vijf punten A_1 A_2 B_j ($j = 1, 2, 3$). Ik beschouw dan de complexen Γ_1 en Γ_2 behoorende bij de punten A_1 B_j en A_2 B_j [1]). In 't algemeen is een gemeenschappelijke straal l van Γ_1 en Γ_2 as van een O^2 door de 5 punten; immers, l is as van een O^2 door A_1 B_j èn van een O^2 door A_2 B_j; deze beide O^2's hebben de 3 parallelcirkels, waarop B_j liggen, gemeen en vallen dus samen. Een uitzondering ontstaat voor de rechten in het middelloodvlak van de verbindingslijn van 2 der punten B_j, alsook voor de rechten van V_∞. De veldgraad van de assencongruentie wordt dus

$$3.3 - 3 - 2.2 = 2.$$

Tevens moet afgesplitst worden: de schoof der stralen, die loodrecht staan op het vlak door B_j. Zij D het oneindig verre centrum van deze schoof, dan raken de beide complexkegels van een punt P langs $P\,D$ aan het vlak door $P\,M_1$ M_2 en D, dus:

de assen der O^2*'s door* 5 *gegeven punten vormen een congruentie van den schoofgraad* 7 *en den veldgraad* 2, $C^{7,2}$.

§ 2. Tot $C^{7,2}$ behooren de complexstralen van Γ_2 gelegen in het middelloodvlak van een rechte A_1 B_j, dus:

de 10 *middelloodvlakken van de verbindingslijnen der* 5 *gegeven punten zijn singuliere vlakken van den graad* 3.

§ 3. Aan een waaier om een punt O van V_∞ zijn in de beide nulstelsels, behoorende bij Γ_1 en Γ_2, toegevoegd krommen k_1^3 en k_2^3 (O^2's door 4 punten § 16); deze krommen gaan door O, raken beide in D aan $O\,D$ en hebben dus verder nog zes punten gemeen. Door O gaan bijgevolg zes rechten, op welke de beide puntenparen, die er door de twee nulstelsels aan toegevoegd worden, één punt gemeen hebben.

[1]) Vergelijk mijne mededeeling „Rotatieassen van kwadratische omwentelingsoppervlakken door 4 gegeven punten."

De complexkrommen in een willekeurig vlak door zulk een rechte raken elkaar in bedoeld punt, zoodat de beide complexkrommen in de l_∞ van hun vlak 5 samengevallen raaklijnen gemeen hebben. Nu hebben we de rechten van V_∞ als 4-voudige stralen van de snijcongruentie der beide complexen afgesplitst, dus:

V_∞ *is een singulier vlak van den graad* 6.

§ 4. We kunnen ook op de volgende wijze tot deze laatste uitkomst geraken. De kwadratische oppervlakken door 5 punten vormen een lineair stelsel van ∞^4 exemplaren; deze snijden op V_∞ een $(k^2)_4$ in; de dubbelrechtenkegelsnede hiervan behoort bij de parabolische cylinders van $(O^2)_4$ Zij C een dergelijke cylinder, T zijn top, c de lijn, volgens welke C aan V_∞ raakt.

Het poolvlak van T t.o.z. van C is onbepaald, dus bezit T een vast poolvlak t.o.z. van alle O^2's van den bundel door A_1 B_j, welke γ^2 in haar snijpunten met c raken. Dit vaste poolvlak is tevens het vlak van de middelpunten van de bundelexemplaren; het gaat door de poollijn p van T t.o. van γ^2. Aan p is in het nulstelsel [2,1] behoorende bij Γ_1 de pool P van c t.o. van γ^2 toegevoegd.

Daar het vaste poolvlak van T t.o. van de O^2's door A_2 B_j, die γ^2 in haar snijpunten met c raken, eveneens door p gaat, zoo is in de beide nulstelsels behoorende bij Γ_1 en bij Γ_2 aan p het punt P toegevoegd.

P was de pool van c t.o.z. van γ^2, dus is de $M. P.$ van P een kegelsnede. De graad van de nulstelsels is drie, dus is de $M. P.$ van de rechte p *een kromme van de zesde klasse.*

We merken nog op, dat aan elken parabolischen cylinder thans één as in V_∞ toegevoegd blijft (vergl. O^2's door 4 punten, § 2), n.l. de poollijn van zijn top t.o. van γ^2.

§ 5. Zijn *zes* punten gegeven, dan beschouw ik een groep van 4 en een groep van 5 dezer punten, welke 3 punten gemeen hebben. Bij de groep van 4 punten behoort een complex Γ^3, bij die van 5 punten een congruentie $C^{7,2}$. De gezochte assen maken deel uit van de gemeenschappelijke stralen van complex en congruentie; echter moeten afgesplitst worden: de raaklijnen van drie krommen van de 3de klasse en tweemaal de raaklijnen aan een kromme van de zesde klasse, zoodat we komen tot een regelvlak van den graad $3(7+2) - 3.3 - 2.6 = 6$, dus:

de assen der O^2's door zes punten vormen een regeloppervlak van den zesden graad, ϱ^6.

§ 6. Door beschouwing van het middelloodvlak van de rechte door de 2 punten, die tot de groep van 5 en niet tot die der 4 punten behooren, vinden we, dat in dit vlak en dus in elk der 15 middelloodvlakken 2 beschrijvenden van ϱ^6 liggen.

De kwadratische oppervlakken door zes punten snijden op V_∞ een lineair stelsel van ∞^3 kegelsneden $(k^2)_3$ in. Deze bepalen met γ^2 een lineair stelsel $(k^2)_4$; de raaklijnen van de dubbelrechtenkegelsnede van $(k^2)_4$ zijn de contactkoorden van de O^2's door de zes punten; polarisatie dezer rechten t.o. van γ^2 geeft een kegelsnede k^2; tot $(k^2)_3$ behooren vier dubbelrechten, afkomstig van parabolische cylinders (vergl. § 4), zoodat de *M. P.* der assen met V_∞ gemeen heeft een kegelsnede k^2 en 4 rechten, dus:

ϱ^6 *is rationaal; het bezit een dubbelkromme van den graad* 10; *de* 15 *middelloodvlakken van de verbindingslijnen der zes punten zijn dubbelraakvlakken*; V_∞ *is* 4-*voudig raakvlak.*

§ 7. Om de assen der O^2's door *zeven* punten te onderzoeken, beschouwen we een groep van 4 en een groep van 6 dezer punten, welke 3 punten gemeen hebben. We komen dan tot een complex Γ^3 en een regelvlak ϱ^6, die 18 rechten gemeen hebben. Trekken we hiervan af driemaal twee rechten, die gelegen zijn in de middelloodvlakken van de verbindingslijnen der 3 gemeenschappelijke punten, en tweemaal 4 rechten in V_∞, dan houden we 4 rechten over, dus:

door 7 *punten gaan* 4 O^2's.

§ 8. Dit resultaat is ook als volgt te verkrijgen. Alle kwadratische oppervlakken door 7 punten snijden op V_∞ een $(k^2)_2$ in; verbinding met γ^2 geeft een $(k^2)_3$ waarin 4 dubbelrechten voorkomen, dus zijn er in $(k^2)_2$ *vier* exemplaren, die tweemaal aan γ^2 raken. Deze behooren bij de rotatieoppervlakken door de 7 punten.

§ 9. Een kwadratisch omwentelingsoppervlak O^2 bezit een bundel van symmetrievlakken, die door de rotatie-as gaan, en dus met deze as bepaald zijn, en verder in het algemeen nog één vlak van symmetrie, loodrecht op die as. Ik zal deze laatste vlakken voor O^2's door gegeven punten onderzoeken, en definieer als *symmetrievlak* van een O^2 het poolvlak van het oneindig verre punt P van de rotatie-as; bij onbepaaldheid van dit poolvlak worden als symmetrievlakken aangemerkt de vlakken door de contactkoorde p van het O^2.

§ 10. Een willekeurig vlak π is symmetrievlak van één O^2 door

vier gegeven punten A_i; immers, door A_i gaat een bundel van O^2's, die γ^2 aanraken in haar snijpunten met π; hiervan gaat in het algemeen één exemplaar door het spiegelpunt van één der punten A_i t.o. van π en dit oppervlak voldoet aan de gestelde voorwaarden.

Het kàn zijn, dat het bedoelde spiegelpunt op de basiskromme van den bundel ligt; dan is π symmetrievlak van alle bundelexemplaren. Daar tot den bundel de bol B door A_i behoort, moet π in dit geval door het middelpunt M van dien bol gaan.

§ 11. De ∞^2 symmetrievlakken der O^2's door *vijf* punten omhullen een oppervlak, waarvan ik de klasse zal bepalen. De O^2's welker symmetrievlakken door een punt P van V_∞ gaan, snijden V_∞ volgens kegelsneden, die γ^2 in haar snijpunten met een straal van den waaier om P raken. De afbeelding van alle dergelijke kegelsneden in R_5 is een kwadratische kegel K (O^2's door 4 punten, § 3).

De kwadratische oppervlakken door de 5 gegeven punten snijden op V_∞ een $(k^2)_4$ in, dat in R_5 een R_4 tot beeld heeft; deze R_4 snijdt K volgens een kegelsnede k^2_{II}.

Met de ontaarde kegelsneden van V_∞ komt in R_5 een *kubisch hyperoppervlak*, V^3_4, overeen, dat een 4de *graads dubbeloppervlak* O^4_2 (oppervlak van *Veronese*) bezit. Behalve haar beide snijpunten met k^2_I (als voren, § 3), die op O^4_2 liggen, heeft k^2_{II} met V^3_4 nog 2 punten gemeen, dus behooren tot de O^2's door de 5 gegeven punten, welker symmetrievlakken door P gaan, *twee omwentelingsparaboloiden*; deze hebben V_∞ tot symmetrievlak. Door een willekeurigen straal p van den waaier om P gaat nog één symmetrievlak, dat niet met V_∞ samenvalt, bijgevolg omhullen de symmetrievlakken door P een kegel van de 3de klasse, welke P tot top heeft, en tweemaal aan V_∞ raakt. Een willekeurige rechte l door P draagt dus 3 symmetrievlakken. Door een lijn van V_∞ gaat, behalve V_∞, nog slechts één symmetrievlak, dus:

de symmetrievlakken der O^2's door 5 gegeven punten omhullen een oppervlak van de 3de klasse, waarvan V_∞ dubbelraakvlak is.

§ 12. De kegelsnede, volgens welke dit oppervlak aan V_∞ raakt, bezit zes raaklijnen, welke dragers zijn van bundels van raakvlakken; deze kunnen niet bij verschillende O^2's behooren, immers dan zou door de 5 gegeven punten een bundel van O^2's gaan, welke γ^2 in haar snijpunten met een rechte p raken, waaruit weer zou volgen, dat dan de 5 gegeven punten op een bol moesten liggen.

Bij elk der zes rechten p behoort dus één O^2, dat een bundel van evenwijdige symmetrievlakken bezit, of:

door vijf gegeven punten gaan zes omwentelingscylinders; de be-

schrijvenden daarvan zijn evenwijdig met 6 *ribben van een kwadratischen kegel.*

§ 13. De symmetrievlakken door een willekeurig punt raken aan een kegel van de 3[de] klasse; zij π een dergelijk vlak door het middelpunt M van den bol B door 4 der 5 gegeven punten; π is dan symmetrievlak van een O^2 door de 5 punten en óók van den bol B, dus van een bundel O^2's door de 4 punten, of:

door het middelpunt van den bol door 4 *gegeven punten gaan* ∞^1 *vlakken, welke elk symmetrievlak zijn van een bundel van* O^2'*s door die* 4 *punten; deze vlakken omhullen een kegel van de* 3[de] *klasse.*

Een dergelijk vlak π is ook symmetrievlak van de grondkromme van den bijbehoorenden bundel, bijgevolg behoort tot dien bundel een omwentelingscylinder, welks beschrijvenden loodrecht op π staan, dus:

door 4 *punten gaan* ∞^1 *omwentelingscylinders, welker beschrijvenden evenwijdig zijn met de ribben van een* 3[de]-*graads kegel.*

§ 14. Zijn *zes* punten gegeven, dan beschouwen we twee groepen van vijf punten; deze hebben 4 punten gemeen. De oppervlakken van de 3[de] klasse, behoorende bij die beide groepen, hebben de raakvlakken van een ontwikkelbaar oppervlak van de 9[de] klasse, dat V_∞ tot 4-voudig raakvlak heeft, gemeen. Echter moeten hiervan afgesplitst worden de raakvlakken door het middelpunt van den bol door de 4 gemeenschappelijke punten, dus:

de symmetrievlakken der O^2'*s door zes gegeven punten omhullen een ontwikkelbaar oppervlak van de* 6[de] *klasse, dat* V_∞ tot 4-*voudig raakvlak heeft.*

§ 15. De kwadratische oppervlakken door zes punten snijden op V_∞ een $(k^2)_3$ in; hiertoe behooren 4 dubbelrechten; hoeveel ontaarde exemplaren behooren tot $(k^2)_3$, die tweemaal aan γ^2 raken?

Ten einde dit aantal te bepalen, merk ik op, dat de kegel in R_5 gevormd door de rechten, die het beeld van γ^2 met O^4_2 (§ 11) verbinden, het beeld R_3 van $(k^2)_3$ snijdt volgens een kromme van den 4[den] graad k^4; deze heeft met V^3_4, behalve de vier 2-maal te tellen punten, die de beelden zijn der dubbelrechten van $(k^2)_3$, nog 4 punten gemeen, dus:

door zes punten gaan 4 *parabolische cylinders en* 4 *omwentelingsparaboloiden.*

Daar door een willekeurig punt P van V_∞ nog 2 symmetrievlakken gaan (de dubbelrechtenkegelsnede van het door γ^2 en $(k^2)_3$ bepaalde $(k^2)_4$ toch zendt 2 exemplaren door P), zoo vinden we

ook op deze wijze weer, dat de beschouwde symmetrievlakken een ontwikkelbaar oppervlak van de zesde klasse omhullen met V_∞ als 4-voudig raakvlak.

§ 16. Om tot de symmetrievlakken te komen door *zeven* gegeven punten, beschouwen we een groep van zes en een groep van vijf dezer punten, welke 4 punten gemeen hebben. De bijbehoorende oppervlakken hebben $3 . 6 = 18$ raakvlakken gemeen. Trekken we hiervan af $2 . 4 = 8$ maal V_∞ en verder 6 vlakken door het middelpunt van den bol door de 4 gemeenschappelijke punten, dan blijkt weer:

door zeven gegeven punten gaan 4 kwadratische omwentelings-oppervlakken.

(Zie O^2's door 4 gegeven punten, § 20; de laatste alinea van deze § zou ook hier gesteld kunnen worden).

Anatomie. — G. J. VAN OORDT: „*Over de morphologie van den testis van Rana fusca Rösel*".

(Aangeboden door de Heeren J. BOEKE en J. F. VAN BEMMELEN.)

Inleiding.

Gedurende de laatste jaren hebben verschillende onderzoekingen ons een beter inzicht gegeven in den loop en den bouw van de testiskanaaltjes van verschillende Zoogdiersoorten en van een Vogel (haan). Vroeger had men reeds getracht door macereeren en door de pluismethode deze kanaaltjes te isoleeren en zóó hun onderling verband en hunne samenhang met het rete testis vast te stellen. Doch goede resultaten konden op deze wijze niet verkregen worden, omdat niet met zekerheid kon uitgemaakt worden of de gevonden vrije einden natuurlijke waren of door scheuring ontstaan waren.

Door middel van coupen-serieën en de modelleermethode gelukte het BREMER (1911) eenig inzicht te krijgen in den gecompliceerden bouw van den embryonalen Menschen-testis, waarbij gevonden werd, dat de testis-kanaaltjes een gesloten netwerk vormen. Door toepassing van een nieuwe, goede injectie-methode, gevolgd door macereeren en uitpluizen, konden HUBER en CURTIS (1913) in testes van volwassen konijnen enkele boogvormige testikelkanaaltjes isoleeren, die met beide uiteinden aan het rete testis bevestigd zijn. Behalve deze eenvoudige „single-arched", n-vormige kanaaltjes vonden zij ook „double-arched", m-vormige kanaaltjes, die met de vrije einden met het rete samenhangen. Doch behalve deze betrekkelijk eenvoudige vormen, werden ook kanaalsystemen van ingewikkelden bouw in den testis van het konijn gevonden. Blind eindigende kanaaltjes of diverticuli werden echter niet beschreven. Door dezelfde methode toe te passen vond HUBER (1916) ook, dat in den testis van den haan de testiskanaaltjes een netwerk vormen, waarin geen blind eindigende kanaaltjes voorkomen.

Door de bestudeering van coupen-serieën had CURTIS reeds in 1913 in den muizentestis eenvoudige „single-arched" kanaaltjes gevonden. Anastomosen tusschen twee van zulke bogen komen slechts zelden voor. Later, in 1918, onderzocht CURTIS, behalve den testis van de muis ook die van konijn en hond, waarbij de eenvoudige n-vormige buis wederom als grondvorm teruggevonden werd. De

testikel van de muis heeft wel den eenvoudigsten bouw, dan volgt de meer gecompliceerde testikel van den hond en vervolgens die van het konijn.

Onafhankelijk van CURTIS kwamen DE BURLET en DE RUITER (1920) door het onderzoek van een aantal complete serieën van testes van muis-embryonen van 9—17 m.m. tot een zelfde resultaat. De grondvorm van het toekomstige zaadkanaaltje is een eenvoudige n-vormige buis, waarvan de convexe zijde naar buiten gericht is en waarvan de uiteinden samenhangen met het toekomstige rete testis. Een aantal van deze buizen zijn seriaal achter elkaar geplaatst; anastomosen tusschen de bogen en m-vormige dubbelbogen komen eveneens voor. Het vlak, waarin de boog gelegen is, staat loodrecht op de lengteas van den testis. Blind eindigende kanalen werden in zeldzame gevallen waargenomen. In embryonen van 13 m.m. en minder komt in het caudale gedeelte van den testis een z.g. kanaalcomplex voor, waaruit zich later — want in oudere testikels worden meer bogen gevonden dan in jongere — waarschijnlijk nieuwe bogen ontwikkelen. Het aantal testisbogen bedraagt bij de muis 10—13; nadat het kanaalcomplex verdwenen is, begint de lengtegroei van de testiskanaaltjes, die zich nu sterk gaan kronkelen; uit den oorspronkelijk epithelialen lengtestam ontstaat dan het rete testis.

In een tweede verhandeling heeft DE BURLET (1921) de morphologie van enkele Marsupialia-testes (*Perameles obesula*, *Didelphys* spec., *Halmaturus Benetti*) nagegaan. Het enkelvoudige boogvormige kanaaltje werd ook hier weder teruggevonden; de testis van *Perameles* (embryo van 50 m.m.) is nog eenvoudiger gebouwd dan die van de muis; die van *Didelphys* (embryo van 20 m.m.) bestond slechts uit twee lange, sterk geslingerde kanalen, terwijl het aantal testikelkanaaltjes bij *Halmaturus* (embryo van 105 m.m.) zeer groot is en 200 à 300 bedraagt.

Uitgaande van bovengenoemde onderzoekingen lag het voor de hand bij een der vertegenwoordigers van andere groepen der Vertebrata na te gaan, hoe daar de vorm van de volwassen testiskanaaltjes ontstaat uit die van den embryonalen testis. In overleg met Dr. H. M. DE BURLET koos ik hiervoor de gewone b r u i n e k i k k e r, *Rana fusca* Rösel. Toen bij het onderzoek bleek, dat bij jeugdige kikkers het verloop van de vasa efferentia, de buizen, die later de spermatozoa naar de nier afvoeren, eenige eigenaardige verschijnselen vertoonden, besloot ik tegelijk een en ander over het verloop van de vasa efferentia bij jeugdige kikkertjes uit het begin van het tweede levensjaar mede te deelen.

Materiaal en methoden.

Alle ex. van *Rana fusca* werden te Bilthoven (bij Utrecht) in September 1920 gevangen. De kleinste kikkertjes waren 2.8 c.m. (gemeten van de punt van den kop tot den stuit), de grootste, volwassen ex. 6.3 c.m. lang.

Volgens Gaupp (1904, III, pp. 298—300) zijn kikkertjes van ± 30 m.m. in hun tweede, die van ongeveer 50 m.m. in hun derde levensjaar, terwijl zij in hun vierde jaar pas geslachtsrijp worden.

De gonaden der kleinere kikkertjes werden alle met de oernier uit het lichaam genomen, vervolgens gefixeerd in Bouin's vloeistof en na ongeveer 5 dagen overgebracht in alc. 90 %. Vervolgens werden van de testes, die meestal frontaal, doch in enkele gevallen dwars gesneden werden, coupenserieën van 10 μ dikte gemaakt. De doorsneden werden meestal met Delafield's haematoxyline en van Gieson's kleurstof gekleurd, terwijl soms in de plaats van van Gieson's kleurstof eosine of nigrosine gebruikt werd. Vooral met van Gieson's kleurstof kleurt het bindweefsel tusschen de zaadkanaaltjes zich mooi donkerrood.

Van de testikels van de volwassen kikkers werd slechts het middelste gedeelte gesneden, van alle andere werden geheele serieën gemaakt. De doorsneden werden vervolgens, voor zoover dit noodig was, met behulp van het groote projectie-apparaat van Zeiss[1]), bij 100-malige vergrooting, geteekend op doorschijnend papier. Wanneer men deze doorschijnende papieren op elkaar legt, kan in de meeste gevallen zeer gemakkelijk het verloop der dwarsgetroffen kanaaltjes gevolgd worden. Ik had oorspronkelijk van verschillende, met een gemeenschappelijken stam in het rete uitmondende testiskanaaltjes projecties op een bepaald vlak willen maken, doch deze methode bleek in vele gevallen, speciaal bij oude testes, niet uitvoerbaar te zijn, omdat hier de kanaaltjes meestal te dicht bij elkaar liggen en om elkaar heen slingeren. Fig. 10 is zelfs zóó sterk geschematiseerd, dat slechts het onderling verband der kanaaltjes, die in één vlak geteekend zijn, aangegeven wordt. Om een juist inzicht in het verloop dezer testiskanaaltjes te krijgen, zijn enkele doorsneden van het deel van den testis, waarin deze kanaaltjes gevonden worden, eveneens geteekend.

In het onderstaande wordt in de eerste plaats de ontwikkeling en het verloop der testiskanaaltjes beschreven en vervolgens het

---

[1]) Door de vriendelijkheid van Prof. A. J. P. van den Broek werd ik in staat gesteld het in het Anat. Inst. van de Rijks-Universiteit te Utrecht bevindende projectie-toestel te gebruiken.

eigenaardige verloop der vasa efferentia in een zestal testes van nog niet volwassen kikkers behandeld.

De ontwikkeling en de vorm der zaadkanaaltjes.

Over de ontwikkeling der gonaden van kikvorsch-embryonen bestaat een uitgebreide litteratuur. Omdat de meeste van deze onderzoekingen niet in direct verband staan met mijn onderwerp, zal ik mij beperken tot het mededeelen der resultaten van WITSCHI, die in zijn „Experimentelle Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der Keimdrüsen von *Rana temporaria*" (1914) niet alleen de verschillende ontwikkelingsstadia der geslachtsklieren nagaat, doch ook aandacht schenkt aan de morphologie der testisbuisjes van pas gemetamorphoseerde kikkertjes. Nadat de ontwikkeling van de z.g. indifferente geslachtsklier — met een éénlagig kiemepitheel, dat een centrale holte, de primaire genitaalholte, omvat, waarin op regelmatige afstanden achter elkaar liggende celstrengen, de geslachtsstrengen, van uit de oernier ingegroeid zijn — beschreven is, gaat WITSCHI, behalve de ontwikkeling van het ovarium, ook de directe testisontwikkeling na. Uitvoerig staat hij stil bij de indirecte testisontwikkeling, welke plaats vindt in de z.g. PFLÜGER'sche hermaphrodieten en waar een ovarium-achtige gonade verandert in een testikel [1]). Daar deze laatste ontwikkeling niet in direct verband staat met mijn onderzoek, en het eindstadium van directe en indirecte ontwikkeling dezelfde is, zal ik hier niet verder op ingaan. De directe testisontwikkeling verloopt in het kort als volgt: de kiemcellen verlaten het eenlagige kiemepitheel, doorkruisen de primaire genitaal-ruimte en leggen zich tegen de geslachtsstrengen aan. Alle geslachtscellen verlaten het kiemepitheel ongeveer gelijktijdig, zoodat hier slechts het peritoneum overblijft. Tusschen de compacte kern van de sexuaalstrengen en de geslachtscellen treden nu verschillende spleten op: de toekomstige lumina van de testisampullen. Vervolgens grenzen de ampullen zelf zich

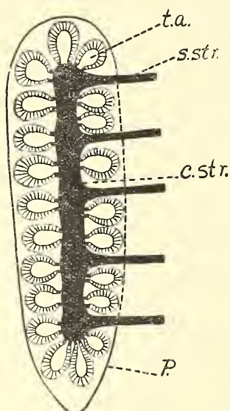


Fig. 1.
Schematische lengte-doorsnede door den testis van een pas gemetamorphoseerd kikkertje. Naar WITSCHI (1914).

[1]) Over dit onderwerp handelt ook WITSCHI's laatste publicatie (1921).

van elkaar af en daarmede is de aanleg van het testis-kanaaltje ontstaan.

Deze ampullen zijn kort en bijna bolvormig; zij bezitten een lumen, dat spoedig verdwijnt. De convexe zijde van de ampullen is gericht naar de peripherie van den testis; met de andere zijde zijn zij met den centraalstreng verbonden.

De geslachtsstrengen hangen samen met de oernier. De distale einden van de geslachtsstrengen verdikken zich, treden met elkaar in verbinding en hierdoor ontstaat de centraalstreng, die in de lengteas van den jongen testis verloopt. Na eenigen tijd ontstaat uit den centraalstreng het sterk vertakte rete testis, terwijl uit de compacte geslachtsstrengen later de vasa efferentia ontstaan. Een schematische lengtedoorsnede van een testis van een pas gemetamorphoseerd kikkertje geeft fig. 1, welke ontleend is aan Witschi (1914, fig. *A*, p. 21).

Over de verdere ontwikkeling van de mannelijke geslachtsklier vindt men in de litteratuur slechts hier en daar een opmerking. „Damit (d. i. wanneer de toestand, weergegeven in fig. 1 bereikt is) haben die Samenkanälchen im wesentlichen ihren definitiven Zustand erreicht" (Witschi, 1914, p. 20). Vervolgens groeien de testisampullen uit „zu den bekannten schlauchförmigen und gewundenen Samenkanälchen, während sich die Keimzellen ziemlich rasch vermehren". Deze uitgroeiing en de vraag of de testikelkanaaltjes met elkaar in onderling verband staan, worden echter niet behandeld.

Over den vorm van de testiskanaaltjes van volwassen kikkers zegt Gaupp (1904, III, p. 307): „sie beginnen an der Oberfläche gerade und mit radiärer Anordnung gegen das Centrum hin, laufen dagegen mehr central vielfach gewunden durch einander. Die radiären Canalabschnitte der peripheren Zone beginnen blind unter der Tunica albuginea, und häufig sieht man hier, wie zwei gesondert entstehende sich mehr central mit einander vereinigen".

Het is nu mijn bedoeling na te gaan, hoe de bouw van den volwassen testis af te leiden is van den eenvoudigen bouw van den testis van pas gemetamorphoseerde kikkertjes, welke laatste door Witschi beschreven is.

Ik ben met mijn onderzoek begonnen met de bestudeering van testes van kikkertjes uit het begin van het tweede levensjaar. Het bleek het eenvoudigste een inzicht in den bouw der testiskanaaltjes te krijgen aan frontale doorsneden door den testis, waarbij een zeer groot aantal kanaaltjes dwars getroffen wordt, zooals zichtbaar is in de figg. 2, 3, 6, 7, 8 en 9. Deze doorsneden werden op doorschijnend papier geteekend en dan met elkaar vergeleken.

In figg. 2 en 3 zijn gedeelten van twee frontale doorsneden door den rechter testis (lang 1.8, breed 1 m.m.) van een kikkertje van 3.5 c.m. kop-stuitlengte weergegeven. Fig. 2 is geteekend naar een doorsnede dicht bij het rete testis gelegen; een groot aantal dwars getroffen kanaaltjes is zichtbaar. Wanneer wij de drie kanaaltjes, aangegeven met *A*, *B* en *C*, naar de peripherie vervolgen, dan zien wij, dat deze kanaaltjes meestal, evenals de vingers van een hand, zich peripheerwaarts splitsen in een aantal kanaaltjes (fig. 3, geteekend naar een doorsnede dicht bij de peripherie van den testis) en dat deze alle blind eindigen. Zoo deelt het kanaaltje *A* zich in vijf kanaaltjes (*A I*, *A II* ... *A V*), *B* in twee kanaaltjes (*B I*, *B II*), terwijl *C* enkelvoudig is en zich niet splitst. Dat het kanaaltje *A* zich in vijf kanaaltjes splitst, heb ik reeds in fig. 2 aangegeven, door dit kanaaltje hier *A I—V* te noemen. Bij vergelijking der figg. 2 en 3 blijkt ook, dat de ruimte tusschen de kanaaltjes (het interstitium) bij het rete grooter is dan aan de peripherie. Zooals gezegd loopt de in fig. 3 gereproduceerde doorsnede dicht onder de peripherie, zoodat niet alle testiskanaaltjes getroffen zijn. Deze laatste zijn veelal onduidelijk zichtbaar en daarom heb ik dit gedeelte van de doorsnede gearceerd.

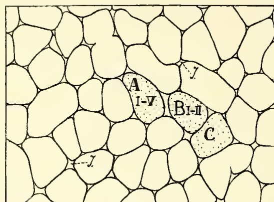


Fig. 2.
Doorsnede door den testis van een jong kikkertje (begin tweede jaar), dicht bij het rete testis (× 100).

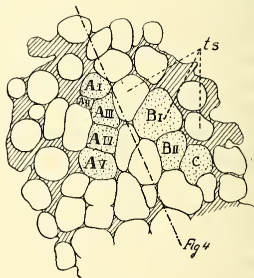


Fig. 3.
Doorsnede als in fig. 2, doch bij de peripherie (× 100).

Om het verloop der kanaaltjes nog te verduidelijken heb ik den omtrek der in de figg. 2 en 3 aangegeven kanaaltjes *A*, *B* en *C* geprojecteerd op een sagittaal testisvlak (in fig. 3 door een — . — . — lijn aangegeven). Hierdoor werd fig. 4 verkregen. Op deze teekening ziet men, behalve het verloop der kanaaltjes, ook, dat *A*, *B* en *C* dicht bij elkaar in het rete uitmonden.

De linker testis van denzelfden kikker werd dwars gesneden. De testikelkanaaltjes vertoonen denzelfden bouw als in den rechter testis. Echter bleek, dat, wanneer men den bouw der kanaaltjes in het voorste en achterste uiteinde van den linker testis ver-

gelijkt met den bouw van de kanaaltjes uit het midden van den rechter testis, in het eerste geval het aantal enkelvoudige kanaaltjes veel grooter is dan in het laatste geval. Een bijzonderheid in den linker testis is ook, dat het meest caudaal gelegen vas efferens niet met het rete testis in verbinding staat. In dezen testis bevindt zich dus een klein, caudaal gelegen gedeelte, bestaande uit slechts 3 testiskanaaltjes, dat niet door het gewone kanaalsysteem (het rete testis), maar door een afzonderlijk vas efferens direct met de oernier verbonden is. In fig. 5 is dit laatste vasa efferentia zijn geprojecteerd midden van den testis. Bovendien

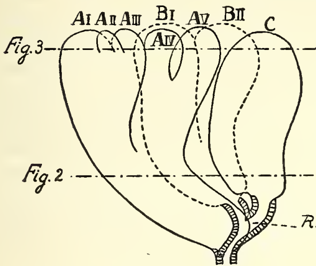


Fig. 4.
Projectie der in figg. 2 en 3 aangegeven testiskanaaltjes op een sagittaal vlak door den testis (× 150).

aangegeven; alléén deze caudale op het sagittale vlak door het zijn twee enkelvoudige kanaaltjes (die in het rete uitmonden) aangegeven; het voorlaatste vas efferens geeft een zijtakje af naar het laatste vas efferens, doch een verbinding tusschen beide is nog niet opgetreden.

Beschouwen wij thans een linker testikel (lang 6, breed 3,5 m.m.) van een kikker uit het begin van het derde levensjaar (lengte 4,75 c.m.). Hiervan zijn twee frontale doorsneden gereproduceerd. Fig. 6 geeft een doorsnede vlak bij het rete testis, waarvan verschillende gedeelten zichtbaar zijn. De kanaaltjes *A*, *B*, *C* en *D* monden ieder afzonderlijk uit in het rete; de uitvoergang van *B* is juist in de doorsnede getroffen. Met dit zelfde rete-kanaaltje staat (in een naburige coupe) ook *C* in verbinding, terwijl door pijltjes aangegeven is met welk rete-gedeelte verschil-

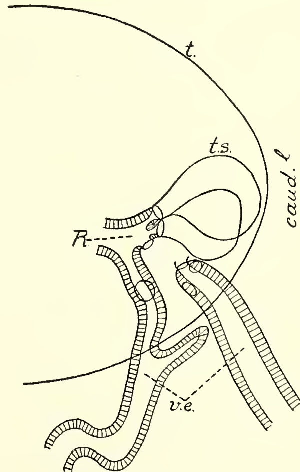


Fig. 5.
Projectie op het sagittale middenvlak door den testis van de twee achterste vasa efferentia van een kikkertje uit het begin van het tweede jaar (× 100).

lende testikelkanaaltjes samenhangen. Wanneer wij de door *A*, *B*, *C* en *D* aangegeven testikelkanaaltjes naar buiten toe vervolgen, blijkt ook hier weder, dat deze zich sterk vertakken. Zoo vormt *A* zeven kanaaltjes, *B* vijf, *C* vier en *D* zes kanaaltjes. Fig. 7 geeft een doorsnede door denzelfden testis, ongeveer halverwege de peripherie. *A* heeft zich op deze hoogte in drieën gesplitst (*A I–II*, *A III–V*, *A VI—VII*), *B* eveneens (*B V* heeft zich reeds eerder afgesplitst en is zeer kort), *D* in vieren (*D I*, *D II–III*, *D IV*, *D V—VI*), terwijl *C* zich nog niet gesplitst heeft; dit zal pas dichter bij de peripherie plaats hebben. De ruimte tusschen de kanaaltjes, welke bij het rete vrij groot is, heeft hier reeds veel geringere afmetingen gekregen. De meeste kanaaltjes eindigen bij de peripherie; anastomosen nam ik ook hier niet waar.

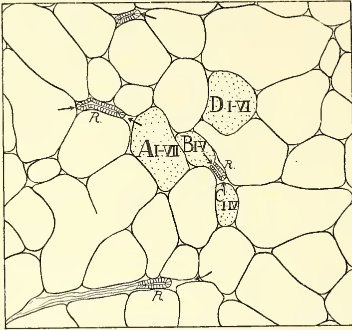


Fig. 6.
Doorsnede door den testis van een kikkertje uit het derde levensjaar; het rete is gedeeltelijk zichtbaar (× 50).

Vergelijken wij nu den testis van een pas gemetamorphoseerd kikkertje (fig. 1) met dien van een kikkertje uit het tweede en uit het derde levensjaar (figg. 2—7), dan zien wij, dat de testiskanaaltjes, die oorspronkelijk enkelvoudig zijn en blind eindigen in het tweede levensjaar zich reeds in een aantal kanaaltjes gesplitst hebben en dat deze onderverdeeling in het derde jaar nog toegenomen is. Daar de testis in dien tijd sterk in grootte toegenomen is, is het onmogelijk, dat verschillende der oorspronkelijke kanaaltjes zich met elkaar tot een kanaalstelsel vereenigd hebben. Integendeel, wij concludeeren uit de zooeven beschreven stadia, dat de oorspronkelijk enkelvoudige en zeer korte testisampullen zich van binnen naar buiten in een aantal kanaaltjes gesplitst hebben en dat deze allen met het rete

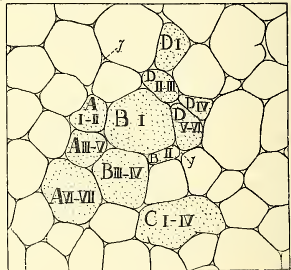


Fig. 7.
Doorsnede als in fig. 6, doch halverwege de peripherie (× 50).

testis in verbinding staan door het proximale gedeelte van de ampullen. Bij vergelijking der verschillende doorsneden [1]) blijkt, dat niet alleen de lengte, maar ook de diameter der kanaaltjes sterk toegenomen is.

Wanneer wij thans overgaan tot de bestudeering van den testis van den volwassen kikker, dan zien wij hier ongeveer hetzelfde. In figg. 8 en 9 zijn gedeelten van twee frontale doorsneden door den

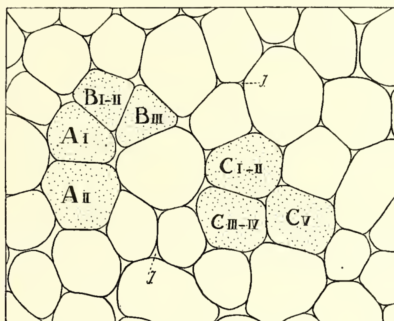


Fig. 8. Doorsnede door den tettis van een volwassen kikker. bij het rete (× 50).

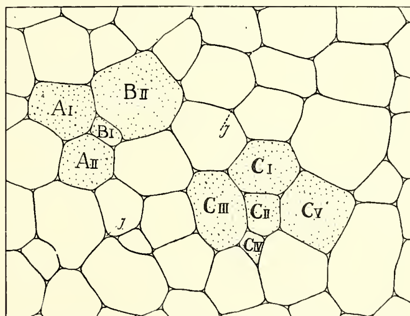


Fig. 9. Doorsnede door den testis van een volwassen kikker, dicht bij de peripherie (× 50).

[1]) Oorspronkelijk had ik alle teekeningen op dezelfde vergrooting (× 100) willen doen reproduceeren, doch dit bleek niet mogelijk, daar de figg. betrekking hebbende op jonge kikkers te klein en die, betrekking hebbende op oudere kikkers te groot zouden geworden zijn.

linker testis (lang 10,5 m.m., breed 7 m.m.) van een volwassen kikker (lang 6,3 c.m.) gereproduceerd. Door het zeer tijdroovende werk, verbonden aan het vervolgen der sterk vertakte zaadkanaaltjes en het graphisch reconstrueeren hiervan, kan ik slechts enkele zich niet sterk splitsende kanaaltjes beschrijven. Deze zijn in figg. 8 en 9 gereproduceerd, terwijl een reconstructie van dezelfde kanaaltjes, naast elkaar en in één vlak, in fig. 10 gegeven wordt. Dit moest gedaan worden, omdat de kanaaltjes, die vooral in de nabijheid van het rete om elkaar heenslingeren, op een bepaald vlak geprojecteerd, niet weergegeven konden worden.

De twee kanaaltjes, in fig. 8 *A I* en *A II* genoemd, vertakken zich peripheerwaarts niet verder; het kanaaltje *B I—II* (fig. 8) splitst zich bij de peripherie in tweeën (fig. 9), terwijl *B III* zeer kort is en ongeveer halverwege de peripherie blind eindigt (fig. 10). Wanneer de testis zich nog verder ontwikkeld had, dan

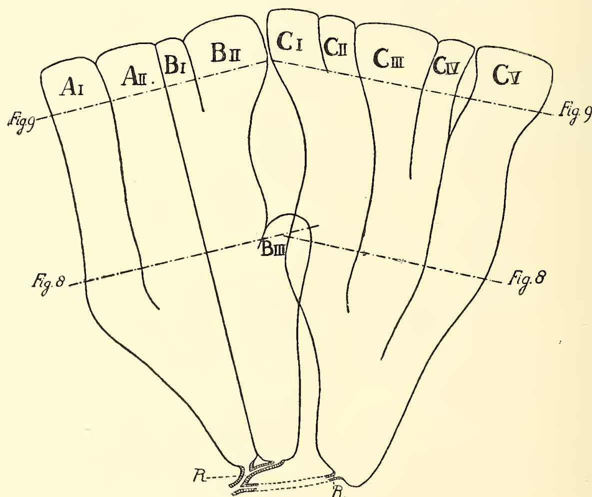


Fig. 10. Schema van het verloop der in figg. 8 en 9 aangegeven testiskanaaltjes (× 50).

zou dit korte kanaaltje waarschijnlijk doorgegroeid zijn. Het kanaalje *C* splitst zich in vijf kanaaltjes. *A*, *B* en *C* eindigen dicht bij elkaar in het rete.

Wij zien dus, dat er, bij vergelijking van den bouw van den vol-

wassen testikel met die van jongere testes, afgezien van de grootte, geen fundamenteel verschil bestaat in den vorm van de kanaaltjes; de kanaaltjes van den volwassen testis hebben denzelfden vorm, doch zijn langer en dikker; zij vormen geen anastomosen en eindigen alle blind. De meeste zijn sterk vertakt. Vooral in het gedeelte van den testis, dat dicht bij het rete gelegen is, zijn de kanaaltjes geslingerd. Ook hier weer liggen de kanaaltjes in de nabijheid van de peripherie zóó dicht bij elkaar, dat er slechts een zeer kleine ruimte voor het interstitium overblijft. Hoe dichter bij het rete, hoe grooter deze ruimte wordt (verg. figg. 9 en 8).

Over den loop van de vasa efferentia van kikkertjes in het begin van het tweede levensjaar.

Het is van algemeene bekendheid, dat bij den volwassen kikker de vasa efferentia, die aan den medialen kant van den testis uittreden, tusschen testis en oernier een netwerk, het extra-testiculaire netwerk, vormen. Het aantal der vasa efferentia is zeer verschillend. Volgens Gaupp (1904, III, p. 305) wisselt dit aantal bij *Rana fusca* van 4—11.

Doch niet alleen individueele, ook bij linker en rechter testes van een zelfde dier treden groote verschillen op. Blind eindigende, de nier niet bereikende kanalen, komen volgens Gaupp talrijk voor.

Bij het onderzoek van een aantal testes van jonge kikkers bleken deze, voor den volwassen testis medegedeelde eigenaardigheden, reeds aanwezig te zijn. Een direct in het oog vallend verschil is echter, dat het extra-testiculaire netwerk nog niet zoo sterk ontwikkeld is als bij volwassen kikkers. De verschillende vasa efferentia liggen er nog seriaal achter elkaar in het mesorchium.

De te beschrijven zes testes, afkomstig van twee kikkertjes van 2,8 c.m. en van één kikkertje van 3 c.m. lengte vertoonen, wat den loop der vasa efferentia betreft, de volgende eigenaardige verschillen. Deze zijn in fig. 11 *a—f* schematisch aangegeven; hierin zijn de testes, de corpora adiposa en de oernier gestippeld, terwijl het rete testis en de vasa efferentia zwart weergegeven zijn. Eenvoudigheidshalve zijn deze laatste van een doorloopend nummer voorzien.

Fig. 11*a* geeft een schema van den rechter testis van een kikkertje van 2.8 c.m. lengte. Van den testis zelf loopen vier vasa efferentia, waarvan de twee laatste over eenigen afstand tot een kanaal vereenigd zijn, naar de oernier. Aan de voorzijde van den testis zien

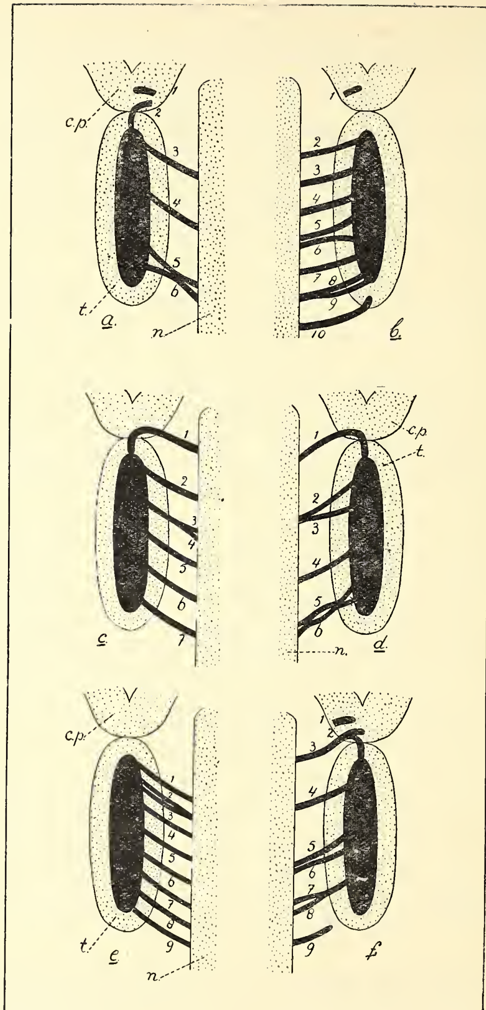


Fig. 11. Schemata van het verloop der vasa-efferentia in 6 testes van jeugdige kikkertjes.

wij ook een vas efferens (N°. 2), doch dit staat niet met de oernier in verbinding; het loopt craniaalwaarts en eindigt in het vetlichaam. Nog meer naar voren ligt in het vetlichaam een zeer kort vas efferens (N°. 1), dat noch met den testis noch met de oernier in verbinding staat.

Fig. 11*b* is een schema van den linker testis van hetzelfde kikkertje met tien achter elkaar gelegen vasa efferentia. Het eerste loopt slechts over een geringen afstand in het vetlichaam en is geheel vergelijkbaar met het eerste vas efferens van den rechter testis van hetzelfde kikkertje. Het rete staat door acht verschillende vasa efferentia (N°. 2—9) met de oernier in verbinding. N°. 5 en 6 komen op eenigen afstand van elkaar uit het rete, doch een weinig buiten den testis komen zij bij elkaar en loopen samen, doch zonder te versmelten, naar de oernier verder. De twee aan de caudale zijde van den testis verloopende kanalen (N°. 8 en 9) komen dicht bij elkaar, doch gescheiden, uit den testis en vereenigen zich even buiten den testis tot een gemeenschappelijk kanaal. Het 10de vas efferens staat, evenals het reeds eerder beschrevene (pag. 131), in fig. 5 afgebeelde vas efferens niet met het rete testis in verbinding. Slechts enkele caudaal gelegen tubuli seminiferi monden er in uit, en deze staan dus direct met de oernier in verbinding.

De beide in figg. 11*c* en 11*d* afgebeelde testes behoorden aan een kikkertje van eveneens 2,8 c.m. lengte. Het voorste vas efferens van beide staat niet direct met de oernier in verbinding, doch loopt eerst craniaalwaarts naar het vetlichaam, en van hier naar de oernier. In den rechter testis liggen achter dit vas efferens nog zes andere, waarvan N°. 3 en 4 slechts over een zeer klein gedeelte dicht bij de oernier gescheiden zijn.

In den linker testis van hetzelfde dier komen het 2de en 3de vas efferens gescheiden uit het rete; zij vereenigen zich bij de oernier tot een gemeenschappelijk kanaal. De achterste vasa efferentia (N°. 5 en 6) loopen eerst naast elkaar, op de plaats van uittreding uit den testis vereenigen zij zich, vervolgens heeft er wederom splitsing plaats, dan volgt weder een kleine afstand, waarop zij zich tot één kanaal vereenigd hebben, terwijl zij als twee afzonderlijke kanalen de oernier bereiken.

De rechter testis van het laatste te beschrijven kikkertje (lang 3 c.m.) vertoont slechts een bijzonderheid (fig. 11*e*): het 2de en 3de vas efferens loopen dicht bij elkaar en vereenigen zich dicht bij de oernier tot een kanaal.

Aan den linker testis (fig. 11*f*) kunnen wij het volgende opmerken. Het meest craniaal gelegen vas efferens loopt als de voorste, in fig.

11*a* en 11*b* afgebeelde, vasa efferentia. Het 3de vas efferens verloopt evenals de voorste vasa efferentia in fig. 11*c* en 11*d*, doch dit neemt bovendien een kort uit het vetlichaam komend vas efferens (N°. 2) op. Het 5de en 6de vas efferens loopen vooral buiten den testis dicht bij elkaar, doch bereiken toch gescheiden de oernier. Het 7de en 8ste vas efferens komen gemeenschappelijk uit het rete testis en splitsen zich buiten den testis. Het 9de vas efferens eindelijk, dat wel met de oernier in verbinding staat, bereikt den testis niet.

Zoo zien wij dus, dat de loop van de vasa efferentia bij jeugdige kikkers even verschillend is als in volwassen dieren en dat zelfs van een symmetrie bij linker en rechter testis van hetzelfde individu reeds geen sprake is.

SAMENVATTING.

I. De testis van een pas gemetamorphoseerde *Rana fusca* is, volgens WITSCHI, samengesteld uit een groot aantal korte, blind eindigende kanaaltjes, de testis-ampullae, die rondom een longitudinalen lengtestam, de centraalstreng, en loodrecht hierop, ingeplant zijn. De oernier staat met den centraalstreng door de geslachtsstrengen in verband. De testis-ampullae, die een later weder verdwijnend lumen bezitten, vormen onderling geen anastomosen en zijn niet vertakt. Uit den centraalstreng ontstaat het rete testis, uit de geslachtsstrengen de vasa efferentia.

II. Gedurende de verdere ontwikkeling van den testis nemen de testis-ampullae zoowel in lengte als in diameter toe, en tegelijkertijd vertakken zij zich centrifugaal in een groot aantal kanaaltjes, die bijna alle tot aan de peripherie doorgroeien. Slechts enkele, de peripherie nog niet bereikende, korte kanaaltjes werden waargenomen.

III. De testiskanaaltjes van een volwassen testis zijn op dezelfde wijze samengesteld: ook hier vertakken zij zich peripheerwaarts hoe langer hoe meer. De tubuli eindigen alle blind en anastomoseeren nooit. Bij het rete zijn de kanaaltjes, die bij de peripherie veelal recht zijn, dikwijls een weinig gebogen en om elkaar heen gewonden.

IV. In twee testes van jeugdige kikkertjes werd waargenomen, dat een klein caudaal gedeelte van den testis niet met het rete testis in verbinding staat, doch dat de kanaaltjes, waaruit het opgebouwd is, direct met een vas efferens in verbinding staan.

V. De loop der vasa efferentia van zes niet volwassen kikkertjes uit het begin van het tweede levensjaar vertoont allerlei eigenaardigheden:

1. Een echt netwerk, zooals bij volwassen kikkers wordt waargenomen, is nog niet aanwezig.

2. In het vetlichaam komen dikwijls korte, noch met den testis noch met de oernier samenhangende vasa efferentia voor.

3. Het voorste deel van het rete testis staat in sommige gevallen met de oernier in verbinding door een vas efferens, dat eerst door het vetlichaam loopt en hieruit zelfs nog een ander kort vas efferens kan opnemen.

4. Versmeltingen van dicht bij elkaar loopende vasa efferentia worden veelvuldig waargenomen; de versmelting kan zoowel bij den testis als bij de oernier plaats hebben.

5. In een enkel geval werd een vas efferens waargenomen, dat, uitgaande van de oernier, den testis niet bereikt.

6. Het aantal van het rete naar de oernier loopende vasa efferentia bedraagt 4—9, hetgeen overeenkomt met het aantal, dat in volwassen kikkers waargenomen wordt. In den rechter en linker testis van hetzelfde dier kan het aantal verschillend zijn.

Zoölogisch Laboratorium der Veeartsenijkundige Hoogeschool.

Utrecht, April 1922.

LITERATUUR.

Bremer, J. L. 1911. The morphology of the tubules of the human testis and epididymis. Amer. Journ. of Anat., Vol. 11.

De Burlet, H. M. und De Ruiter, H. J. 1920. Zur Entwicklung und Morphologie des Säugerhodens. I. Der Hoden von *Mus musculus*. Anat. Hefte, Bd. 59.

De Burlet, H. M. 1921. Zur Entwicklung und Morphologie des Säugerhodens. II. Marsupialier. Zeitschr. f. Anat. u. Entw., Bd. 61.

Curtis, G. M. 1913. Reconstruction of a seminiferous tubule of the albino mouse. Proc. Amer. Ass. of Anat. Anatomical Record, Vol. 7.

—— 1918. The morphology of the mammalian seminiferous tubule. Am. Journal. of Anat., Vol. 24.

Gaupp, E. 1904. Anatomie des Frosches. III Abt. Braunschweig.

Huber, G. C. and Curtis, G. M. 1913. The morphology of the seminiferous tubules of Mammalia. Anat. Record, Vol. 7.

Witschi, E. 1914. Experimentelle Untersuchungen über die Entwicklungsgeschichte der Keimdrüsen von *Rana temporaria*. Arch. f. Mikr. Anat., Bd. 85, II. Abt.

—— 1921. Der Hermaphroditismus der Frösche und seine Bedeutung für das Geschlechtsproblem und die Lehre von der inneren Sekretion der Keimdrüsen. Arch. f. Entw. Mech., Bd. 49.

VERKLARING DER AFKORTINGEN.

c.p. = corpus adiposum, vetlichaam.
c.str. = centraalstreng.
I. = interstitium.
n. = oernier.
P. = peritoneum.
R. = rete testis.
s.str. = geslachtsstreng.
t. = testis.
t.a. = testis-ampulla.
t.s. = tubuli seminiferi, zaadkanaaltjes.
v.e. = vas efferens.

Natuurkunde. — P. ZEEMAN en H. W. J. DIK: „*Over een verband tusschen de spectra van geioniseerd kalium en argon.*" (Eerste mededeeling.)

Volgens de opvatting van RUTHERFORD-BOHR bestaat een atoom uit een positief geladen zeer kleine kern, die bijna de geheele massa van het atoom bevat en uit een aantal electronen, dat om de kern heenloopt. Het aantal electronen, die om de kern bewegen, is gelijk aan het atoomnummer van het element en dit geeft dus ook aan het aantal ladingseenheden dat een, in zijn geheel genomen neutraal atoom in de kern bezit.

Men heeft het aannemelijk gemaakt, dat de electronen in schalen of schillen met de kern als middelpunt zijn gerangschikt. In het bijzonder wijzen daarop de regelmatige afwisselingen, die de chemische eigenschappen met het toenemen van het atoomnummer ondergaan. Regelmatig komen in het periodieke systeem elementen voor, die gemakkelijk één electron afgeven (de alkaliën), regelmatig volgen ook de edele gassen elkander op. Dit wordt begrijpelijk, als men aanneemt dat een schaal „vol" kan worden en dat men dan met een zeer stabielen toestand te doen zal hebben: helium, neon, argon enz. De atomen van lithium, natrium, kalium enz. hebben één enkel electron in de buitenste schaal. Op deze overeenkomst in bouw berust ook de overeenstemming die in de boog-spectra der alkaliën reeds vroeg is opgevallen. Het eene buitenste electron kan door de electrische krachten die in een vonk werkzaam zijn, worden weggeslagen. Het atoom is dan geïoniseerd en de electronencombinatie, die over is gebleven, kan het vonkspectrum uitzenden.

Op deze algemeene trekken van het atoommodel, in het bijzonder op het in het periodieke systeem stap voor stap toenemend aantal buitenste electronen, berust een verschuivingswet, die door KOSSEL en SOMMERFELD[1]) is uitgesproken en die een verband brengt tusschen het vonkspectrum van een element en het boogspectrum van een ander element, dat daaraan in het periodiek systeem voorafgaat. Is bijv. van het kalium-atoom een electron weggeslagen, dan moet het overblijvende electronensysteem met dat van argon de grootste overeenkomst vertoonen, en alleen er van verschillen

[1]) KOSSEL u. SOMMERFELD. Auswahlprincip und Verschiebungssatz bei Serienspectren. Verh. deutsch. physik. Gesellsch. 21. Jahrgang 240, 1919.

doordat de positieve kern bij kalium één ladingseenheid meer bevat. Het vonkspectrum van kalium moet zooals het boogspectrum van argon uit een groot aantal lijnen zijn samengesteld en geen reeksen vertoonen. Tot dusver is het verband dat de verschuivingsstelling doet voorzien, alleen qualitatief bekend.

Sinds eenigen tijd zijn in het Amsterdamsche laboratorium enkele onderzoekingen in gang om quantitatief het verband vast te stellen.

Wij willen hier enkele uitkomsten, waartoe het onderzoek van *kalium* heeft geleid mededeelen. Deze feiten behouden haar waarde onafhankelijk van de interpretatie, die er misschien aan gegeven moet worden.

Naast het boogspectrum van kalium, met de zoo bekende spectraalreeksen, dat volgens de opvatting van SOMMERFELD van het neutrale atoom afkomstig is, werd door EDER en VALENTA [1]) in 1894 een zeer lijnenrijk spectrum waargenomen, dat door het geioniseerde kalium wordt uitgestraald. Terwijl EDER en VALENTA boog- en vonklijnen gelijktijdig waarnamen, gelukte het aan GOLDSTEIN [2]) in 1907 in de lichtsterke ontladingslijn, optredende bij den doorgang van krachtige electrische ontladingen door gepoederde zouten, een spectrum waar te nemen, waarin alleen lijnen voorkomen, die niet in reeksen zijn ondergebracht, en waarin zelfs de sterke booglijnen ontbraken. GOLDSTEIN wijst er op, dat deze lijnen hun ontstaan te danken hebben aan omstandigheden, die zich essentieel onderscheiden van die welke de booglijnen teweegbrengen en hij voert den naam „grond"spectrum in. Ongetwijfeld mogen wij de grondspectra aan de emissie van het eenmaal geioniseerde atoom toeschrijven.

In de aanstonds volgende Tabel I zijn door een * de door GOLDSTEIN gepubliceerde, sterkste, lijnen aangewezen.

EDER's leerling SCHILLINGER [3]) kon met betere hulpmiddelen de waarnemingen van GOLDSTEIN vollediger maken door ook het ultraviolet te onderzoeken. Hij werkte met krachtige ontladingen tusschen kalium-electroden in een bol met waterstof. Zijne waarnemingen zijn in Tabel I onder S aangegeven.

In 1915 verschenen eenige waarnemingen van NELTHORPE [4]), voor kalium gelegen tusschen 6307 Å en 3898 Å. Hij gebruikte een ander buistype dan GOLDSTEIN, en nam opnamen met een spectrograaf. Op zijn platen ontbreken de booglijnen, terwijl het grondspectrum van GOLDSTEIN met zijn sterkste lijnen samenvalt. De twijfel,

[1]) EDER u. VALENTA, Denkschriften Wien. Akad. **61**. 347, 1894.
[2]) GOLDSTEIN, Verh. deutsch. physik. Ges. 321. 1907; 426, 1910.
[3]) SCHILLINGER, Wiener Sitz. Ber. **118** [2*a*] 605. 1909.
[4]) NELTHORPE. Astroph. Journ. **41**. 16. 1909.

TABEL I. Kaliumlijnen bij ontlading zonder electroden.

Intensiteit.					λ	ν	Opmerkingen.
EV	S	N	McL	D			
8	5				7699.4		booglijn
8	5				7665.6		»
8	6			—	6938.9		»
7	4			—	6911.3		»
—	—		—	1	± 6594	± 15165	P_1
—	—		—	2	± 6562		H 6563?
—	1	—		1	6427.9	15557	
—	2	3		8	6307.2 *	15855	
—	1	1		5	6246.5 *	16009	Q_1
—	2	8		15	6120.2 *	16340	P_2
—	—	—	3	—	6050		
3	4	—		—	5832.2		booglijn
3	2	—		—	5812.5		»
4	5	—		—	5802.0		»
3	3	—		—	5782.6		»
—	—	—	—	1	± 5772	17324	
—	—	—	2	—	5730		
—	—	—	—	3	± 5645	17715	S_1
—	—	—	—	1	± 5536	18064	R_2
—	—	—	—	4	5469	18286	P_3
8	2	—		—	5359.9		booglijn
1	1	—		—	5343.3		»
8	2	—		—	5340.0		»
2	1	—		—	5323.6		»
—	—	—	—	3	5314	18817	
2	1	—		—	5112.7		booglijn
2	1	—		—	5099.6		»
1	1	—		—	5085.1		»
1	1	—		8	5056.0	19778	P_4

TABEL I (*Vervolg*).

Intensiteit.					λ	ν	Opmerkingen.
EV	S	N	McL	D			
2	2	5		15	5005.5 *	19978	R_3
1	—	—	—		4965.5		booglijn
—	—	—	—		4958		»
1	1	—		5	4943.2	20230	P_5
—	—	—	3	—	4863		booglijn
3	2	12		30	4829.2 *	20707	
—	—	—	1	—	4805		booglijn
—	—	—	1	—	4790		»
—	—	—	1	—	4769		
—	—	—	1	—	4760		»
—	—	—	1	3	4744	21079	Q_5
—	—	—	1	—	4720		
—	—	—	1	—	4688		
3	1	—		15	4659.8	21460	R_4
2	—	—	—	—	4650.7		
—	—	—	1	—	4643		booglijn
6	4	15		30	4608.5 *	21699	
—	—	—	—	10	4596.0	21758	P_6
5	4	8		30	4505.6 *	22195	P_7
5	2	5		20	4467.5 *	22384	P_8
1	—	—	2	9	4455.5	22444	P_9
1	1	1		10	4423.6	22606	Q_6
3	3	10		30	4388.3 *	22788	
—	—	—	2	10	4365.1	22909	P_{12}
—	1	5		30	4339.9	23042	Q_7
1	5	?		30	4309.5 } *	23204	P_{13}
2	3	4		30	4305.0 } *	23229	Q_8
—	1	—		9	4288.6	23317	
—	—	—	—	8	4285.1	23337	Q_{10}

TABEL I (*Vervolg*).

Intensiteit.					λ	ν	Opmerkingen.
EV	S	N	McL	D			
6	8	10		30	4263.5 *	23455	R_6
6	4	6		30	4225.7 } *	23665	Q_{11}
6	5	8		30	4223.2 }	23679	
1	1	—		9	4208.9	23759	Q_{12}
8	10	20		30	4186.2 *	23888	R_7
6	5	10		30	4149 1 *	24102	P_{14}
6	5	10		30	4134.7 *	24185	R_{10}
4	3	10		30	4115.1 *	24301	S_6
—	—	5	—	—	4106.8		
—	—	7	1	—	4104.2		
—	—	3	—	—	4098.6		
—	1	2		15	4093.5	24429	P_{15}
—	—	2	—	—	4086.8		
—	—	3	—	—	4075.6		
—	—	2	—	—	4072.3		
—	1	1		10	4065.2	24599	R_{12}
—	2	7		—	4058.1		
10	10	—		—	4047.4		booglijn
10	20	—		—	4044.3		booglijn
—	2	5		15	4042.5	24737	P_{17} S_7
1	1	—		10	4039.9	24753	
1	1	—		10	4024.9	24845	P_{18}
1	1	4		9	4018.9	24882	P_{19}
2	1	1		10	4012.2	24924	S_8
6	5	8		15	4001.1	24993	P_{20} S_9
1	4	3		10	3995.0	25031	S_{10}
—	—	—		8	3992.0	25050	P_{21}
3	3	4		15	3972.8	25171	P_{22}
4	3	3		15	3966 7	25210	P_{23}

TABEL I (*Vervolg*).

Intensiteit.					λ	ν	Opmerkingen.
EV	S	N	McL	D			
4	4	8		15	3955.5	25281	Q_{15}
2	1	4		10	3943.3	25359	S_{11}
1	1	1		9	3934.6	25416	
1	1	2		9	3927.3	25463	S_{12}
1	1	—		9	3923.8	25485	P_{24}
8	8	10		15	3898.0	25654	
—	—		—	3	3887.2	25726	Q_{19}
1	—			5	3884.5	25743	S_{13}
1	1			8	3879.2	25779	P_{25}
2	1			10	3874.5	25810	R_{14}
1	1			10	3861.9	25894	Q_{21}
—	—		—	3	3844.8	26009	P_{26}
1	2			15	3818.6	26187	P_{27}
—	1			—	3816.9		
1	2			15	3800.8	26310	R_{16}
3	3			15	3783.2	26433	R_{17}
1	3			15	3767 1	26546	R_{18}
1	1			6	3756.0	26624	Q_{25}
1	—		—	—	3749.1		
1	1			9	3745.2	26701	R_{20}
1	1			9	3739.2	26744	R_{21}
1	—		—	—	3727 5		
—	1			9	3722.1	26866	R_{22}
1	1			9	3716.9	26904	R_{23}
1	—		—	—	3713.2		
—	1			—	3683.7		
4	4			15	3682.3	27157	S_{16}
—	1			8	3677.6	27192	P_{29} R_{24}
1	1			10	3670.2	27246	P_{30}

TABEL I (*Vervolg*).

Intensiteit.					λ	ν	Opmerkingen.
EV	S	N	McL	D			
—	—		4 d.	—	3660		
—	—		--	1	3650.6	27393	S_{18}
—	1			4	3639.8	27474	R_{25}
—	1			9	3627.1	27570	Q_{28}
3	2			15	3618.4	27636	P_{31}
2	3			12	3609.4	27705	R_{26}
—	—		1	2	3593.8	27826	
—	—		1	2	3587.1	27878	R_{27}
—	—		1	—	3572		
—	1			8	3562.5	28070	P_{32}
2	3			20	3530.9	28321	S_{25}
—	1			7	3518.8	28419	R_{28}
—	1			7	3514.0	28458	P_{33}
—	—		1	—	3489		
1	1			8	3481.3	28725	P_{35} S_{27}
1	1			8	3476.9	28761	
—	1			7	3468.7	28830	P_{36}
—	—		—	2	3457.8	28920	Q_{32}
10 {	2			1	3447.5	29006	booglijn
	3			—	3446.5		»
6	3			12	3440.5	29065	
1	2			10	3433.7	29123	P_{37}
—	1			8	3422.4	29219	
1	—		—	4	3421.5	29227	
2	2			10	3404.7	29371	P_{38}
—	1			7	3393.2	29471	P_{39}
6	4			10	3385.3	29539	Q_{34}
6	4			10	3381.4	29573	Q_{35}
1	3			10	3374.0	29638	P_{40}

TABEL I (*Vervolg*).

Intensiteit.					λ	ν	Opmerkingen.
EV	S	N	McL	D			
—	6			15	3364.7	29720	
1	8				3363.4	29732	S_{29}
—	2			7	3359.1	29770	R_{32}
—	2			7	3357.2	29787	S_{30}
8	5		6	12	3345.8	29888	P_{41}
—	—		3	1	3337.7	29961	
1	—		—	—	3326.4		
1	4		3	9	3322.1	30101	P_{42}
3	4		5	9	3312.8	30186	S_{31}
—	—		3	7	3302.0	30284	
3	3		5	9	3291.1	30385	R_{34}
—	4		—	9	3289.1	30404	
—	3		3	7	3278.8	30499	P_{43}
—	2		3	6	3262.0	30656	
—	—		3	1	3258.8	30686	
—	—		—	2	3253.9	30732	Q_{41}
—	2		3	6	3241.1	30854	
1	1		1	5	3224.8	31010	S_{33}
2	2		—	8	3220.9	31047	
—	1		—	1	3219.1	31064	R_{38}
2	1		—	—	3217.5		booglijn
1	4		—	5	3209.1	31161	R_{39}
—	—		4	—	3205.6		
1	3		—	6	3202.1	31230	S_{34}
2	2		—	6	3190 6	31342	R_{40}
—	2		5	6	3188.3	31365	S_{36}
—	—		2	—	3174.0		
1	1		4	3	3170.0	31546	
1	1		3	1	3157.6	31670	S_{37}

TABEL I (*Vervolg*,)

Intensiteit.					λ	ν	Opmerkingen.
EV	S	N	McL	D			
—	—		2	—	3148.6		
3	—		—	—	3143.7		
4	2		4	5	3129.5	31954	
5	4		6	6	3105.4	32202	R_{43}
1	1		—	—	3103.1		
1	1		2	—	3074.6		
1	—		—	—	3067.3		
6	5		5	5	3062.6	32652	S_{42}

door Kayser uitgesproken, of het niet zien der genoemde booglijnen door Goldstein, misschien aan minder goed visueel waarnemingsvermogen in het verre rood en violet is toe te schrijven, blijkt dus ongegrond.

De beteekenis der grondspectra maakte het wenschelijk om nieuwe metingen te verrichten. De beste methode om het eerste vonkspektrum van kalium in bijzondere zuiverheid en volledigheid te verkrijgen is ons gebleken te zijn het laten lichten van zeer verdunden, gloeienden kaliumdamp onder den invloed van zeer snel wisselende, electrische krachten.

Terwijl wij met ons onderzoek bezig waren, verscheen een publicatie van Mc Lennan [1]) over het spectrum van geioniseerd kalium. Zijn tabellen stemmen voor een groot deel met de onze overeen maar Mc Lennan geeft in zijn Tabel I de lijnen, die hij buiten die van Schillinger heeft waargenomen. Hij vindt dus ook de booglijnen, die wij konden doen verdwijnen.

Ook ontbreken bij hem zoowel als bij Schillinger enkele belangrijke lijnen. Belangrijk omdat zij bij het zoeken naar de straks te vermelden regelmatigheden van beteekenis zijn geweest. Met Tabel I kan men de metingen van den tweeden van ons (D.) vergelijken met die der andere waarnemers, en tevens zien door de gegevens in de kolom ,,opmerkingen" welke *P*, *Q*, enz. juist door de nieuwe lijnen eerst bepaald konden worden. Tevens blijkt dadelijk welke lijnen booglijnen zijn. De nauwkeurigheid der metingen van af

[1]) Mc Lennan, Proc. R. S. Vol. 100. 182. 1921.

TABEL II. Boogspectrum van Argon. (RYDBERG en PAULSON).

N⁰.	A	Δν 846.2	B A + 846.2	Δν 803.1	C A + 1649.3	Δν 606.8	D A + 2256.1
1					10353.2	607.3	10960.5
2			11533.6 M	803.1	12336.7 M	606.8	12943.5 M
3	10837.7 M			(1649.3)	12487.0 M	606.8	13093.8 M
4			11896.7			(1410.4)	13307.1
5	11731.9 M	846.2	12578.1 M			(1409.9)	13988.0 M
6	11889.9 M			(1649.2)	13539.1 M	606.8	14145.9 M
7	12096.6 M	846.2	12942.8 M	803.0	13745.8 M	606.9	14352.7 M
8	12477.0					(2258.1)	14735.1
9	13326.2					(2258.5)	15584.7
10					15012.9	606.7	15619.6
11	13668.4	847.9	14516.3			(1410.3)	15926.6
12					15429.3	606.7	16036.0
13	14223.7			(1651.8)	15875.5		
14			15078.3			(1409 9)	16488.2
15	14413.4			(1651.2)	16064.6		
16			15398.6			(1409.6)	16808.2
17					16219.8	606.9	16826.7
18					16340.6	606.5	16947.1
19			15699.2	803.5	16502.7		
20	14972.3			(1651.7)	16624.0		
21					16716.2	607.3	17323.5
22			16029.3	802.7	16832.0		
23			16130.5			(1409.7)	17540.2
24			16144.0	803.1	16947.1		
25			16164.2			(1409.9)	17574.1
26			16431.4	802.7	17234.1		
27			16481.3			(1409.7)	17891.0
28			16520.9	802.6	17323.5		
29	15699.2	847.6	16546.8				
30	15787.2	847.3	16634.5				
31	15853.1	848.1	16701.2				

TABEL II (*Vervolg*).

Nº.	A.	$\Delta\nu$ 846.2	B A + 846.2	$\Delta\nu$ 803.1	C A + 1649.3	$\Delta\nu$ 606.8	D A + 2256.1
32			16866.1	803.4	17669.5		
33	16298.2	847.7	17145.9				
34	16334.7			(1651.1)	17985.8		
35	16617.8			(1651.2)	18269.0		
36			17863.9			(1409 6)	19273.5
37			18373.8			(1410.4)	19784.2
38			18474.7	802.5	19277.2		
39	18098.7			(1651.7)	19750.4		
40	21260.2 M	846.1	22106 3 M	803.1	22909.4 M	607.0	23516.4 M
41	21599.5 M			(1649.3)	23248.8 M	606.8	23855.6 M
42	21751.9 M	846.2	22598.1 M	802.7	23400.8 M	606.8	24007.6 M
43	21783.8 M			(1649.2)	23433.0 M	606.9	24039.9 M
44	22163.2 M			(1649.2)	23812.4 M		
45	23013.3	846.4	23859.7	803.3	24663.0		
46	23059.9 M	846.1	23906.0 M	803.1	24709.1 M	606.8	25315.9 M
47	23069.2 M	846.1	23915.3 M	803.2	24718.5 M	606.9	25325.4 M
48	23477.0			(1649.8)	25126.8		
49	24794.8	845.8	25640.6	(1650.0)	26444.8	607.2	27052.0
50					26486.7	606.2	27092.9
51	25675.3	846.8	26522.1	(1649.9)	27325.2		
52					27448.2	606.8	28055.0
53	25864.2	846.6	26710.8	(1649.3)	27513.5	606.9	28120.4
54					27527.2	606.7	28133.9
55	26077.2			(1649.2)	27726.4		
56	27208.3	846.7	28055.0			(1410.1)	29465.1
57			28063.4			(1410.0)	29473.4
58	27242.1	846.6	28088.7	(1649.7)	28891.8	607.1	29498.9
59	27779.2	845.9	28625.1	(1649.7)	29428.9		
60					29518.6	606.8	30125.4
61	27992.3			(1649.8)	29642.1		
62	28201.2	846.3	29047.5				

4700 Å schatten wij op 0,2 Å. Bij enkele lijnen is een ± geplaatst, daar zij niet voldoende nauwkeurig zijn. (Zie Tabel I).

Argon kan twee typen van spectra uitzenden. Het eene is het zoogenaamde roode spectrum, dat onder den invloed van zwakke electrische krachten ontstaat en dus het boogspectrum van argon moet worden genoemd. Het andere ontstaat door sterke electrische ontladingen en wordt naar de kleur het blauwe spectrum genoemd, het is het vonkspectrum van Argon. In het roode spectrum zijn geen spectraal-reeksen bekend, maar het vertoont de door RYDBERG [1]) gevonden regelmatigheid dat voor $\lambda < 4704$ Å de frequenties van bijna alle lijnen kunnen worden ondergebracht in een Tabel, waarvan de vier kolommen een constant verschil vertoonen. Door PAULSON [2]) werden deze uitkomsten tot het minder breekbare deel van het spectrum uitgebreid. De tabellen van RYDBERG en PAULSON zijn hier in Tabel II, eenigszins verkort, maar met doorloopende notatie, afgedrukt. Zij geeft voor de golflengten van λ 9233—3319 Å de constante verschillen. (Zie Tabel II). De relaties zijn:

$$B = A + 846{,}1$$
$$C = A + 1649{,}3$$
$$D = A + 2256{,}1$$

De frequenties in Tabel II zijn waar ze door een M worden gevolgd van MEGGERS [3]) afkomstig. Zij zijn nauwkeuriger dan de frequenties in de oorspronkelijke tabellen van RYDBERG en PAULSON. Ook is daarom aan het hoofd der $\Delta\nu$-kolom de gemiddelde waarde van MEGGERS genomen en niet het gemiddelde van alle $\Delta\nu$'s.

Dezelfde eigenschap als RYDBERG bij argon vond, bezit nu ook het vonkspectrum van kalium, voor het onderzochte gebied tusschen 6594 — 3063 Å. Dit blijkt uit Tabel III die met behulp der gegevens in Tabel I verkregen is. In de rubriek „Opm." van Tabel I zijn door symbolen de lijnen aangeduid, die in Tabel III gerangschikt en opgenomen zijn. (Zie Tabel III).

De relaties voor de lijnen van het geioniseerde kalium zijn

$$Q = P + 847$$
$$R = P + 1695$$
$$S = P + 2542$$

Het eerste vonkspectrum van kalium is dus nog iets eenvoudiger

[1]) RYDBERG. On the constitution of the red spectrum of argon. Astroph. Journ. Vol. **6**. 338. 1897.

[2]) PAULSON, Physik. Z. S. **15**. 831. 1914.

[3]) MEGGERS, Scientific Papers, Bureau of Standards N⁰. 414, 1918.

TABEL III. Eerste vonkspectrum van Kalium.

N⁰.	P	$\overline{\Delta\nu}$ 847	Q = P + 847	$\overline{\Delta\nu}$ 848	R ≐ P + 1695	$\overline{\Delta\nu}$ 847	S = P + 2542
1	± 15165	± 844	16009			±(2550)	± 17715
2	16340			±(1724)	± 18064		
3	18286			(1692)	19978		
4	19778			(1682)	21460		
5	20230	849	21079				
6	21758	848	22606	849	23455	846	24301
7	22195	847	23042	846	23888	849	24737
8	22384	845	23229			(1695)	24924
9	22444					(2549)	24993
10			23337	848	24185	846	25031
11			23665			(1694)	25359
12	22909	850	23759	840	24599	864	25463
13	23204					2539	25743
14	24102			(1708)	25810		
15	24429	852	25281				
16					26310	847	27157
17	24737			(1696)	26433		
18	24845			(1701)	26546	847	27393
19	24882	844	25726				
20	24993			(1708)	26701		
21	25050	844	25894	850	26744		
22	25171			(1695)	26866		
23	25210			(1694)	26904		
24	25485			(1707)	27192		
25	25779	845	26624	850	27474	847	28321
26	26009			(1696)	27705		
27	26187			(1691)	27878	847	28725
28			27570	849	28419		
29	27192					(2540)	29732
30	27246					(2541)	29787
31	27636					(2550)	30186

TABEL III (*Vervolg*).

Nº.	P	$\overline{\Delta\nu}$ 847	Q = P + 847	$\overline{\Delta\nu}$ 848	R = P + 1695	$\overline{\Delta\nu}$ 847	S = P + 2542
32	28070	850	28920	850	29770		
33	28458					(2552)	31010
34			29539	846	30385	845	31230
35	28725	848	29573				
36	28830					(2535)	31365
37	29123					(2547)	31670
38	29371			(1693)	31064		
39	29471			(1690)	31161		
40	29638			(1704)	31342		
41	29888	844	30732				
42	30101					(2551)	32652
43	30499			(1703)	32202		

dan het roode spectrum van argon, daar de verschillen zijn: 1 × 847, 2 × 848, 3 × 847. Dit maakt dat de Tabel III niet éénduidig bepaald is, zooals II, aangezien wanneer van een rij b.v. alleen de P en Q voorkomen, deze nu evengoed in een andere rij in de Q en R of R en S kolommen kunnen worden geplaatst.

Het maakt den indruk dat het getal $847 = D$ een physische beteekenis, heeft, daar ook in het argonspectrum een getal 846,2 voorkomt, dat misschien een nauwkeuriger waarde voor D is.

Eén detail over de proeven verdient nog te worden vermeld. In sommige gevallen werd tegelijk met het eerste vonkspectrum van kalium het argonspectrum waargenomen in de kaliumbuis. Men heeft hier niet te doen met eene transmutatie van kalium in argon, maar met het inlekken van atmospherische lucht, waarvan tenslotte het argon is overgebleven. Worden echter alle voorzorgsmaatregelen genomen, dan wordt het vonkspectrum van kalium uitgestraald zonder argon-lijnen.

Natuurkunde. — N. H. KOLKMEIJER: *„De kristalstructuur van germanium"*. (Mededeeling N°. 11 uit het Laboratorium voor Natuurkunde en Physische Scheikunde der Veeartsenijkundige Hoogeschool).

(Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en J. P. KUENEN).

§ 1. *Inleiding.* Een zoo volledig mogelijke kennis van de vierwaardige elementen, waartoe C en Si behooren, moet ook van medisch-biologisch standpunt wel als van groot belang beschouwd worden. Het germanium is het eenige onder de elementen van groep IV van het periodiek systeem, welks kristalstructuur nog niet onderzocht is[1]).

Het onderzoek naar de bedoelde structuur werd ter hand genomen met de hulpmiddelen, die ook reeds gebruikt zijn bij het onderzoek van tin[2]) en dat van $NaClO_3$ en $NaBrO_3$[3]), in vorige mededeelingen beschreven. Alleen was het looddiafragma in de camera vervangen door een tindiafragma[4]) en was vóór dit laatste een 0,01 mm. dik Ni-filter aangebracht ten einde de β-straling van de Cu-antikathode te verzwakken. Het germanium (van Dr. TH. SCHÜCHARDT, Görlitz) was als fijn poeder met Canada-balsem op een dun glasstaafje aangebracht.

§ 2. *De kristalstructuur.* De waarnemingen bleken vereenigbaar te zijn met diamantstructuur. In de tabel wordt dit aangetoond door de behoorlijke overeenkomst van de uit waarnemingen afgeleide waarden van $sin^2 \frac{1}{2}\theta$[5]) met de berekende. Bij de laatste werd als netparameter-waarde gekozen $a = 5{,}61$ Å. Uit de dichtheid bij 20°,4 n.l. 5,459[6]), het atoomgewicht 72,418[7]) en het getal van AVOGADRO $6{,}062 \cdot 10^{23}$ zou volgen $a = 5{,}594$ Å.

---

1) De kennis dezer structuur zou, zooals reeds D. COSTER (deze Versl. 28, 391, 1919) opmerkte, ook van belang kunnen zijn bij het vellen van een oordeel over het al of niet bestaan van bindingskringen van rondloopende elektronen.

2) A. J. BIJL en N. H. KOLKMEIJER, Deze Meded. Nos. 1 en 2, deze Versl. 27, 191, 352, 1918.

3) N. H. KOLKMEIJER, J. M. BIJVOET en A. KARSSEN, Deze Meded. N°. 5, deze Versl. 29, 117, 1920.

4) W. H. KEESOM en J. DE SMEDT, Deze Meded. N°. 10, deze Versl. p. 87 1922. Bij daartoe voldoend hooge spanning zou n.l. de L-straling van het Pb door de remstraling van het Cu kunnen aangeslagen worden, wat tot eene zwarting van de film zou aanleiding geven. Bij tin is dit veel minder te vreezen.

5) θ is de hoek, die de op het preparaat invallende stralen maken met de daardoor afgebogene.

6) CL. WINKLER, Journ. f. prakt. Chem. 34, 177, 1887.

7) J. H. MÜLLER, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 1085, 1921.

Waargenomen.		Berekend [1]).					
		α-lijnen.			β-lijnen.		
Sterkte.	$sin^2 \frac{1}{2}\vartheta.10^3$	h_1 h_2 h_3	$sin^2 \frac{1}{2}\vartheta.10^3$	Sterkte.	h_1 h_2 h_3	$sin^2 \frac{1}{2}\vartheta.10^3$	Sterkte.
zs	59	1 1 1	56	1.3			
zz	124				2 2 0	122	1.5
s—zs	153	2 2 0	151	1.5			
zzz	168				3 1 1	167	1.1
s—zs	207	3 1 1	207	1.1			
z	249^5				4 0 0	243	0.4
z	296	4 0 0	301	0.4	3 3 1	289	0.6
m—s	363	3 3 1	358	0.6	4 2 2	363	1.0
s—zs	454	4 2 2	452	1.0			
z (dubbel)	511	3 3 3 / 5 1 1	508	0.6	5 3 1 / 4 4 0	532^5 / 487	0.7 / 0.4
z	599^5	4 4 0	603	0.4	6 2 0	609	0.6
s—m	652	5 3 1	659	0.7	5 3 3	654	0.3
m	745	6 2 0	753	0.6	5 5 1 / 7 1 1	776	0.5
z	801	5 3 3	810	0.3			
zz	848				6 4 2	852	0.9
z	892	4 4 4	904	0.2	5 5 3 / 7 3 1	898	0.6
s—m	948	5 5 1 / 7 1 1	960	0.5			
z	966				8 0 0	974	0.1
m	994				7 3 3	1019	0.2

Uit de omstandigheid, dat nu C, Si, Ge en Sn in modificaties met diamantstructuur bekend zijn, terwijl dit niet het geval is met Ti, Zr en Th, zou men kunnen concludeeren, dat C en Si toch iets meer verwant zijn aan de elementen van groep IV*b* dan aan die van IV*a*.

Prof. Dr. W. H. Keesom dank ik zeer voor zijn belangstelling en steun bij dit onderzoek.

[1]) Bij de berekening der sterkten zijn alleen de structuurfactor, de Lorentz-factor en de vlakkenaantalfactor gebruikt, niet de polarisatiefactor en de temperatuurfactor.

Physiologie. — F. J. J. BUYTENDIJK. *„Bijdrage tot de physiologie van het electrisch orgaan van Torpedo."*

(Aangeboden door de Heeren G. VAN RIJNBERK en H. ZWAARDEMAKER).

In den winter van 1911 was ik in de gelegenheid te Napels aan het Zoölogisch Station eenige onderzoekingen te verrichten betreffende de functie van het electrisch orgaan van Torpedo. Een deel van dit onderzoek beoogde de registratie van de grootte en den vorm der ontladingen onder verschillende omstandigheden. Hiervoor was te Napels een snaargalvanometer (groot model van EDELMANN) beschikbaar, waarmede vele opnamen werden gemaakt. Uit deze opnamen en de ijkingscurven van het toestel bleek, wat in verband met de onderzoekingen van GARTEN [1]), niet te verwonderen was, dat de snaargalvanometer niet het meest geschikte instrument is voor de registratie der ontladingen van het orgaan van Torpedo, welke reeds in 0,002—0,003 seconde hun maximum bereiken. Het lag dan ook in mijn bedoeling met een voor dit doel geschikter instrument (oscilograaf, FUJI [2]), snaarelectrometer, CREMER [3])) het onderzoek voort te zetten. Daar dit echter door de tijdsomstandigheden onmogelijk bleef, deel ik thans de uitkomsten van mijn onderzoek mede.

Reeds door MAREY, SCHÖNLEIN en GOTCH [4]) was waargenomen, dat de reflexontlading van den sidderrog rhythmisch verloopt. Bij herhaalde opnamen bleek mij, dat in den regel meerdere ontladingen na elkaar optreden, meestal 5—8 in aantal, met een interval van 5 σ. In fig. I is een dergelijke ontlading weergegeven, waar de slagen

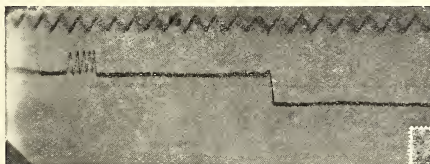


Fig. 1. Reflexontlading bij Torpedo na mechanische prikkeling. IJking 4 volt. Tijd $^1/_{50}$ sec.

[1]) GARTEN. Abh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1899.

[2]) FUJI. Journ. of the College of Science Univers. Tokio 1914, Vol. 37.

[3]) CREMER. Sitz. Ber. Physiol. Geselsch. Berlin 1912. Mediz. Klinik 1912, N°. 42.

[4]) S. GARTEN. Handb. d. Vergl. Physiol. 3e Bd. 2e H., p. 177 e.v.

elkander 5,7 σ na elkaar komen. CREMER vond bij reflexontlading gemiddeld 5,6 σ. Het opvallende van deze rhytmische ontladingen is wel de regelmaat en de gelijke grootte van de slagen, zooals dit in de fig. I duidelijk blijkt. Bij de periodische ontladingen na prikkeling van de zenuw van het uitgesneden orgaan verkreeg ik nooit een dergelijke regelmaat en meestal ook een sterk ongelijke grootte. Meestal werden de slagen geleidelijk kleiner, ook wel eerst grooter en dan kleiner. Fig. 5*a* en 5*b* licht dit nader toe. De periodische ontladingen bij reflexwerking maken dan ook den indruk veroorzaakt te zijn door een reeks centrale innervatie-impulsen, terwijl de periodische ontladingen bij prikkeling van het orgaan of van de zenuw door secundaire zelfprikkelingen kunnen ontstaan. Vooral bij de prikkeling van de zenuw is dit in sterke mate het geval. Bij directe prikkeling van het orgaan treden doorgaans slechts een of twee geringe secundaire ontladingen op, indien de zenuwen vlak bij hun intrede in het orgaan zijn afgesneden. FUJI heeft echter reflexontladingen geregistreerd (bij astrape japonica), waarbij slechts twee slagen door een kleine gevolgd in elke groep bleken aanwezig te zijn, zooals deze onderzoeker ook bij prikkeling van den zenuwstam verkreeg. FUJI meent dan ook, dat de opeenvolgende ontladingen door zelfprikkeling ontstaan. De oplossing van deze kwestie heeft beteekenis voor de vraag, die door GARTEN [1]) voor de malapterures is opgelost, n.l. in hoeverre er gelijktijdigheid is in de ontladingen der beide organen.

In een uitvoerig onderzoek hebben BERNSTEIN en TSCHERMAK [2]) trachten vast te stellen of de stroom, welke het electrisch orgaan bij zijn functie ontwikkelt, door een concentratieketen wordt veroorzaakt of dat een z.g. chemische keten hier de oorzaak van het potentiaal verschil is.

Om deze vraag op te lossen, werd de temperatuurcoëfficient der kracht van den orgaanstroom binnen zekere temperatuurgrenzen onderzocht.

Uit theoretische beschouwingen laat zich n.l. het besluit trekken, dat bij een concentratieketen de electromotorische kracht ongeveer evenredig met de absolute temperatuur is. BERNSTEIN had voor de spier en zenuwstroom reeds een positieve temperatuur coëfficient gevonden en binnen normale temperatuurgrenzen ongeveer een evenredigheid van de electromotische kracht met de absolute temperatuur.

Bij hun onderzoek met het electrisch orgaan hebben genoemde onderzoekers nu steeds de zenuwen van het orgaan met een enkele

[1]) GARTEN. Zeitschr. f. Biol. 1910. Bd. 54. S. 399—430.

[2]) BERNSTEIN und TSCHERMAK. Pflügers Archiv. 1906, p. 112 u.f.

openings-inductieslag geprikkeld en de uitslag van een galvanometer met niet te sterke demping aan een schaal afgelezen. De uitslagen van een dergelijken galvanometer zijn ongeveer evenredig met de gemiddelde electromotorische kracht van kort durende stroomen, wanneer de uitwendige weerstand en het verloop van de stroomen constant blijft. Deze laatste voorwaarde nu was zeker niet bij verschillende temperaturen vervuld.

Uit de onderzoekingen van GOTCH met den kapillairelectrometer was toch reeds gebleken, dat het verloop van den slag bij lage temperatuur (3° C.) vertraagd is en vrij belangrijk afwijkt van het verloop bij matige temperatuur (15°—20° C.). Een dergelijke verandering in de stroomcurve zal nu de uitslagen bij lager temperatuur moeten vergrooten, zoodat het verschil tegenover de uitslagen bij hooger temperatuur kleiner schijnt te zijn en de gevonden temperatuurcoëfficienten te klein uitvallen, zooals reeds GARTEN heeft opgemerkt. Bovendien blijkt uit de proeven van SCHÖNLEIN en GARTEN reeds, dat bij indirecte prikkeling van het electrisch orgaan met inductieslagen dikwijls een meervoudige ontlading optreedt, welke natuurlijk aan de traag bewegende galvanometer niet tot uiting komt.

Naar mijn persoonlijke ervaring treedt nu vooral bij het afgekoelde orgaan zeer vaak deze meervoudige ontlading op, waardoor dus de uiterst lage temperatuurcoëfficienten, die BERNSTEIN en TSCHERMAK vonden, ten deele kunnen worden verklaard.

In ieder geval scheen het aangewezen te trachten nader gegevens omtrent het verloop en de electromotorische kracht van den slag te verkrijgen.

Van pas gevangen exemplaren van Torpedo marmorata en Torpedo occalata werd het electrisch orgaan met de zenuwen uitgepraepareerd, nadat de huid van buik en rugzijde verwijderd was. Met een paar gummi ringen werd het orgaan nu tusschen twee zinken electroden opgesloten, waaraan twee staven voor afleiding van den electrischen slag waren bevestigd.

Deze staven waren door een gummi stop gestoken, waardoorheen ook de platina prikkel-electroden waren gebracht. Deze gummi stop sloot een glazen vat af, waarin het orgaan kon worden opgesloten en waardoorheen een vloeistof- of luchtstroom kon worden gevoerd, om de sterkte van de electrische ontlading onder verschillende omstandigheden te kunnen onderzoeken.

Bovendien bevond zich door de stop nog een thermometer. Laat men nu vloeistof door de onderste buis (fig. 2) inloopen en door de bovenste weg, dan kan men het zóó regelen dat het orgaan steeds in vloeistof gedompeld is en de zenuwen niet.

Deze opstelling had het voordeel, dat onder zeer constante voorwaarden de indirecte prikkeling kon worden herhaald. Het gelukt op deze wijze gedurende 2—3 uur het orgaan in goede conditie te

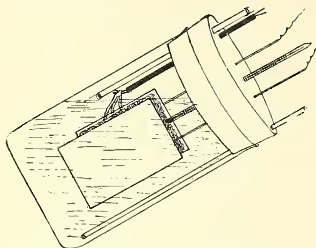


Fig. 2. Apparaat voor onderz. el. ontl. in verschillende vloeistoffen, gassen en temp.

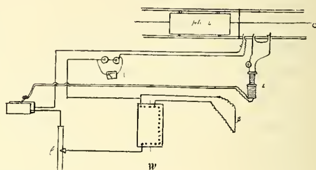


Fig. 3.
lo = electr. orgaan *s* = snaargalv.
l = leiweerstand *i* = inductieapp.
v = voltmeter ph_2 = photogr. registreerapp.
w = weerstandsbank

houden, zoodat wanneer men elke 15 minuten een prikkeling geeft de uitslagen van den galvanometer gelijk blijven.

De ontlading werd naar een achterelkander geschakelde weerstandsbank en leiweerstand (van 800,000 Ω) gevoerd, terwijl van de weerstandsbank een aftakking (in wisselende verhouding) naar den snaargalvanometer kon plaats hebben. Met een contactsleutel aan het registreer-apparaat kon een bepaald potentiaal verschil in de hoofdketen worden ingevoegd voor de ijking van de uitslagen van de snaar (fig. 3).

Een stemvork van 50 trillingen per seconde teekende den tijd op de photographische plaat, terwijl met een zeer gevoelig signaal van Depréz het prikkelmoment werd aangegeven.

De zenuwen werden met inductieslagen geprikkeld, waarvan soms in de snaarketen een klein gedeelte werd ingevoerd, zoodat de snaar door een kleinen uitslag het prikkelmoment aangaf.

Het is duidelijk, dat met de door mij gebruikte methode een benadering van de vraag omtrent de verhouding van prikkel tot effect onmogelijk was.

In dit opzicht heeft Fuji een zeer volledig onderzoek met de oscilograaf verricht.

In mijn proeven kon ik hoogstens vaststellen, dat een zwakker prikkel een kleiner effect gaf dan een sterke prikkel en dat meestal

de openingsinductieslagen werkzamer zijn dan de sluitingsslagen (fig. 4).

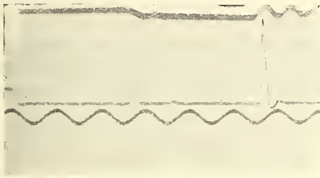


Fig. 4. Voorbeeld van ontlading na indir. zenuwpr. met sluiting- en openings-indcutie-slag.

Om een indruk te krijgen van de voorwaarden, waarvan de grootte der ontlading afhankelijk is, heb ik voor alles onderzocht of de organen in verschillende vloeistoffen gedurende eenige uren bewaard, reeds hierdoor een verandering van den ontladingsslag toonden. Natuurlijk werden de zenuwen steeds met maximale prikkels geprikkeld.

Proef 1.

Een orgaan (zonder huid) bewaard in: 2,5 % NaCl, na 3 uur prikkelbaarheid verdwenen. In zeewater is na 3 uur prikkelbaarheid verdwenen. In Fühnersche opl. + ureum [1]) na 3 uur prikkelbaarheid sterk verminderd.

Proef 2.

Orgaan 1: in (NaCl 2,5 % + KCl 0,1 %) na 40 min. geen slag meer te krijgen.
Orgaan 2. in (NaCl 2,5 % + $CaCl_2$ 0,2 %) na 40 min. iets verminderde uitslag.
Orgaan 3: in F. sol. na 40 min. onveranderde uitslag.
Proef 3 (zie fig. 5).

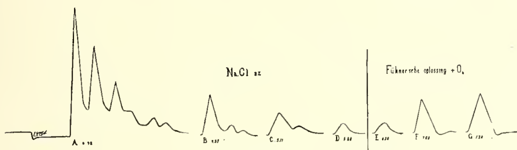


Fig. 5.

Een praeparaat vervaardigd van Torpedo marmorata (groot 15 c m.) van 3.50 tot 4.10. Orgaan 1 in NaCl 3 % gelegd, van 3.50 tot 5.28 worden 4 opnamen van de ontladingen geregistreerd (fig. 3 *a*, *b*, *c*, *d*) dan komt het orgaan in Sol. Fühner + O_2 en na ± 60 minuten volgt opname *e*, na weer 38 min. opname *f*, na nog eens 20 min. opname *g*.

---

[1]) Fühner Zeitschr. f. allgem. Physiol. (1908) Bd. 85. 485.

De gebruikte opl. was:

Na_2CO_3	0.2	per 1 L. water.
$CaCl_2$	0.2	
KCl	0.1	
NaCl	20.	
Ureum	25.	

Het blijkt, dat nadat in de NaCl oplossing de ontlading is afgenomen, deze in Fühnersche oplossing + O_2 weer grooter wordt.

Het andere orgaan (2) is van 4.10 tot 6.47 bewaard in vochtige lucht en dan eveneens in Fühnersche oplossing + O_2 gelegd. Het blijkt dan, dat dit orgaan evenzoo na 30 min. een belangrijke toename van de ontladingsgrootte vertoont.

Het resultaat van proef 3 was dus, dat O_2 de slag weer doet toenemen en dat Sol. F. de slag doet toenemen, nadat deze door verblijf van het electrische orgaan in NaCl oplossing was verkleind.

Proef 4 (fig. 6 en fig. 7).

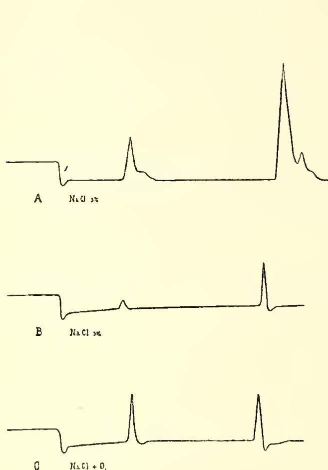


Fig 6.

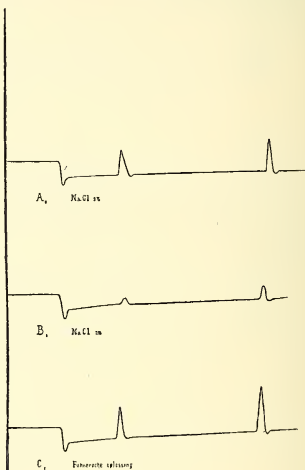


Fig. 7.

Praeparaat van kleine Torpedo (15 c m. lang).

Orgaan 1 (Fig. 6): Om 3.53 in 3 % NaCl opname *A*. Na 2 uren opname *B*. Nu wordt de NaCl met O_2 doorstroomd. Na 30 min. opname *C*.

Orgaan 2 (Fig. 7): Om 4.50 in 3 % NaCl opname A_1. Na 70 min. opname B_1. Nu NaCl vervangen door F. opl. Na 30 min. opname C_1.

Resultaat: O_2 herstelt de electrische ontlading ook wanneer het orgaan in NaCl opl. verblijft. Sol. F. herstelt de slaggrootte nadat deze in NaCl. opl. is verminderd.

Proef 5.

De praeparaten 's morgens 10.30 vervaardigd.

Orgaan 1: gedurende 4 uur 40 min. in O_2 arme (uitgekookte F. sol.) gelegd. Opname *a*: slag is 0,25 volt. Na 14 min. aan de lucht te zijn blootgesteld, Opname *b*: slag is 0·31 volt. Na 23 min. in O doorstroomde F. sol. volgt Opname *c*: slag is 1,4 volt.

Orgaan 2: gedurende 4 uur 30 min. in O_2 doorstroomde F. sol. bewaard. Opname *a*: slag is 3 volt (gevolgd door een reeks spontane ontladingen).

In O_2 vrije F. sol. wordt slaggrootte belangrijk kleiner. Lang verblijf in O_2 rijke F. sol. geeft meervoudige ontlading na één indirecte prikkeling.

In nog twee andere dubbele proeven bleek dat O_2 ook na een verblijf in H_2 doorstroomde F. sol. en in nog sterker mate na een verblijf in CO_2 doorstroomde F. sol. de slaggrootte deed toenemen.

Na deze proefserie werden een reeks proeven genomen met het zelfde apparaat (fig. 1) waarbij de F. vloeistof, al of niet met O_2 verzadigd, bij verschillende temperatuur werd gebracht, door het geheele toestel in een thermostaat van bepaalde temperatuur te dompelen.

Proef 8.
Orgaan 1: Temperatuur 18°; uitslag ± 25 volt; latente periode 5,5σ.
Na 30 minuten: Temperatuur 11°; uitslag 24,2 volt; latente periode 6,8σ.
Na 22 minuten: Temperatuur 28°; uitslag 0,3 volt; latente periode 4,2σ.
Orgaan 2: Temperatuur 18°; uitslag 20,6 volt; latente periode 6,4σ.
Na 40 minuten: Temperatuur 30°; uitslag 0,25 volt; latente periode 3,4σ.
Na 26 minuten: Temperatuur 15°; uitslag > 4 volt; latente periode 6,5σ.
Proef 9.
Orgaanstuk met 2 zenuwen van groote Torpedo tusschen de zinkplaten. Thermometer ligt tegen het orgaan aan. Lengte der zenuwen 15 m.m.; afstand der prikkelelectroden 3 m.m.

Temp. graden C.	Tijd. Uur.	Opname. N⁰.	IJking.	IJkings-uitslag m.m.	Slaggrootte Volt.	Lat. per. in σ.
20	5.05	*a*	4 volt	5	> 40	5.2
13	5.15	*b*	4 volt	5	± 30	7.5
7.5	5.37	*c*	4 volt	5	32	12
6	5.53	*d*	4 volt	5	10.5	20
5	6.32	*e*	1/2 volt	5.5	0.27	22.3
10	6.47	*f*	1/16 volt	9	0.31	16
15	7.16	*g*	1/2 volt	5.5	0.67	8.7
15	9	*h*	1/4 volt	14	0	

Zooals reeds gezegd kan men aan de opgegeven volt-waarden van de ontlading geen absolute beteekenis toekennen, daar de snaargalvanometercurven een onberekenbare correctie vereischen. Bij afkoeling zal echter de snaar beter het potentiaal-verschil kunnen volgen, dat zich dan immers minder snel ontwikkelt.

Men ziet uit de getallen van proef 9 in ieder geval, dat bij afkoeling tot 7.5° de ontlading wel wat kleiner wordt, maar niet be-

langrijk, daarop echter een snelle daling volgt met eenig herstel na verwarming van 5°—15°. Dan is het orgaan blijkbaar reeds in een toestand van afsterving.

De wisselende uitslagen van de ijkingspotentialen werden verkregen door wijziging van de aftakking en eenige weerstandsverandering, niet door aan de snaargevoeligheid (spanning) iets te wijzigen.

Proef 10.

Groot orgaan, in O_2 houdende F. sol.

Tijd.	Temp.	IJking. volt	Uitslag IJking. m.m.	Slaggrootte Volt	Latente Periode in σ
4.23	5	1	11.5	0.33	12.26
4.38	10	1	14	0.49	9.33
5.53	19	1	7.5	3.3	5.6
5.14	26	1	7.5	0.67	4.66

De opgegeven temp. zijn vermoedelijk niet die, welke binnen in het orgaan heerschen, doordat de temp. te snel veranderde, zoodat het groote orgaan nog niet de temp. van de omgeving geheel kan hebben aangenomen.

Dat verwarming boven 22° een belangrijke daling geeft blijkt nog uit:

Proef 11.

Om 3.05 uur, temp. 21°; 1 volt = 2,6 m.m.; uitslag 25 m m.

Om 3.30 uur, temp. 28°; 1 volt = 2,6 m.m.; uitslag 2,1 m.m.

Door de temperatuursverhooging is dus de uitslag tot op $^1/_{10}$ gedaald.

Proef 14.

Om 5 uur, temp. 20°; 1 volt = 5,5 m.m.; uitslag 32 m.m.

Om 5.30 uur, temp. 25°; 1 volt = 5 m.m.; uitslag 17 m.m.

Door de temperatuursverhooging tot op $^1/_2$ gedaald.

In fig. 8 en 9 is de snaarcurve van de ontlading bij verschillende temperatuur met de ijkingscurve afgebeeld en zoo goed mogelijk uit de niet volkomen scherpe photographische opname geconstrueerd.

Groot orgaan in F. opl. bij 28° C. (sinds 12.55 uur).

Tijd. uur	IJking. 1 volt	Uitslag.
1 11	5 m.m.	35.5 m.m.
1.27	5 m.m.	34 m.m.

Nu worden 8 prikkels gegeven 30 sec. na elkaar.

1.31	5 m.m.	4.8 m.m.

Er treedt dus in de warmte een zeer snelle vermoeienis op.
Een poging om den invloed van O_2 bij verschillende temperaturen

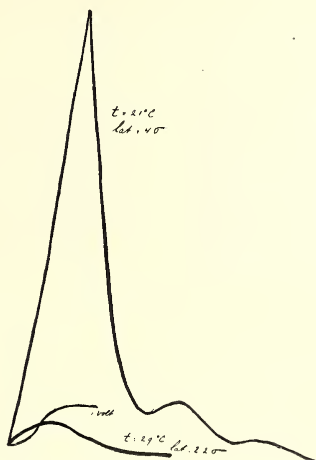


Fig. 8.

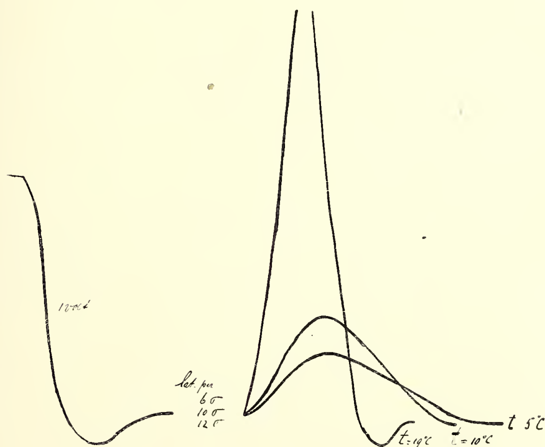


Fig. 9.

te bestudeeren kon niet geheel systematisch worden doorgevoerd. Uit de proeven bleek echter dat in de warmte (22°—28°) O_2 geen vergrooting van de ontlading veroorzaakte, zooals dit wel bij lager temperatuur het geval was. Ook proeven over den invloed van narcotica moesten ontijdig worden afgebroken.

Fig. 10 demonstreert het bijna geheel verdwijnen van de electrische

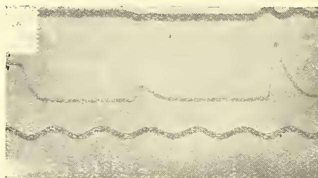


Fig. 10*a*.
a. Opname van ontlading (klein electr. orgaan) ijking $^1/_4$ volt.



Fig. 10*b*.
b. Idem na inwerking van hydras-chlorali in F. opl. opgelost.

ontlading door chloralhydraat en de verlenging van de latente periode.

In het apparaat werd zenuw en orgaan op gelijke temperatuur gebracht. Het was van belang, vooral om de verandering in de waarden der latente perioden te beoordeelen, de zenuwen afzonderlijk aan temperatuurwijziging te onderwerpen.

Proef 16.

Praeparaat van groote Torpedo (28 c.m.) van 11.45 tot 12.45 vervaardigd en opgesteld.

Orgaanstuk met twee zenuwen; de zenuwen door glazen buisjes gevoerd, waarin prikkelelectroden en de buisjes omgeven door een glazen mantel, waardoor water van wisselende temperatuur circuleert.

Na afloop der proeven controle door afbinding der zenuwen, wat algeheele geleiding onderbreking veroorzaakt.

De slaggrootte bleef onveranderd, hoewel de temperatuur van de zenuw wisselde van 20°—6°.

De waarden der latente perioden waren wel bij lager temperatuur kleiner maar de metingen zijn niet nauwkeurig genoeg om een berekening der voortplantingssnelheid toe te laten. Dat echter de in de andere proeven gevonden verschillen in latente periode aan veranderingen in het electrisch orgaan zijn te wijten, blijkt wel uit het feit, dat het verschil in deze proef van 6°—20° 1,8 σ bedroeg.

Nadat wij alzoo een indruk hadden gekregen omtrent den invloed van temperatuur, O_2, verschillende zoutoplossingen op de sterkte van de ontlading als antwoord op indirecte prikkeling, heb ik getracht de gaswisseling van het electrisch orgaan in rust en in prikkeling te bepalen.

Hiertoe werd het electrisch orgaan in een zeer dunne dialyse-zak van collodium ingesloten, waar de O_2 van uit de omgevende vloeistof gemakkelijk doorheen kan diffundeeren zooals in voorafgaande proeven was vastgesteld, maar toch zóó weinig organische stoffen doorheen gingen, dat de O_2 bepalingen volgens WINKLER met een kleine correctie bruikbaar waren. De zoo uitstekende WINKLER methode vereischt n.l. dat geen organische stoffen in de vloeistof aanwezig zijn of dat hiervoor een correctie wordt aangebracht. [1])

Deze dialyse-zak werd in een flesch gedaan, welke geheel met Fühnersche oplossing van bekend O_2 gehalte was gevuld. Na eenigen tijd (1—2 uren) werd een hoeveelheid vloeistof uit deze flesch opnieuw met de methode van WINKLER op zijn O_2 gehalte onderzocht.

Om het orgaan tijdens het verblijf in de vloeistof te prikkelen, werden twee zilveren electroden aan het orgaan gebonden en tezamen met het orgaan in de dialyse-zak gedaan. Er werd dan elke 5 sec. een directe prikkeling aan het orgaan gegeven.

De resultaten zijn in de volgende tabel opgenomen.

TABEL I.

Proef. N⁰.	Gew. orgaan in Gr.	Gepr. ± Ongepr.	Tijd van ademhaling in uren.	Temp. ° C.	Verbruik O_2 uitgedrukt in c.c. N thio p. uur K.G.	
					Ongepr.	Gepr.
6	35	—	2	18	60	
7	36	—	1¼	18	62	
7a	36	+	½	18		103
8	41	—	1	21	220	
8a	41	+	1	19		220
9	57	—	1	21	103	
9a	57	—	1	19	74	
10	18.3	—	1	21	306	
10a	18.3	+	1	21		440
12	28	—	1	6	136	
12a	28	+	1	6		160
13	41	—	1	19	93	
13a	41	+	1	19		100

[1]) Zie HENZE Abderh. Handb. der Biochem. Arbeitsmeth. III_2 p. 1067.

In de eerste plaats bleek dus dat de uitkomsten wel wisselden, wat verklaarbaar is uit den wisselenden toestand van gewicht enz. van het orgaan en de ongelijke voorwaarden voor de O_2 diffusie. Toch geven de cijfers in de eerste plaats een indruk omtrent de gaswisseling in het electrisch orgaan. Het blijkt dat het electrisch orgaan 6—18 m.m³. O_2 per gram en uur verbruikt, een hoeveelheid, welke van de orde van het O_2 verbruik van het periptere zenuwstelsel (THUNBERG)[1]) is en ± 10 × minder dan het centrale zenuwstelsel gebruikt.

Door WEYL is in 1883 getracht eenige chemische veranderingen in het electrisch orgaan vast te stellen, nadat het orgaan krachtig gefunctioneerd had. Hij vond een verandering in reactie (H-ionen conc.) n.l. zuurder worden na functie. Bovendien werd door hem een poging gedaan de CO_2 productie van het orgaan te meten. WEYL vond dat 17,5 gr. in 2 uur 4 mgr. CO_2 vormden. Na prikkeling vond hij een vermindering in plaats van een vermeerdering. De alcohol extracten van een geprikkeld en een niet geprikkeld orgaan waren gelijk. Het waterig extract van het geprikkelde orgaan was grooter.

Tevergeefs heb ik getracht de reactie verandering door prikkeling aan te toonen.

Twee chemische stoffen n.l. xanthinbasen en glycogeen heb ik getracht in het electrisch orgaan aan te toonen. Dit scheen mij van beteekenis, omdat, zooals bekend is, het electrisch orgaan uit spieren is ontstaan, welke beide stoffen in belangrijke hoeveelheid bevatten.

De xanthinbasen werden bepaald met de methode Burian:

100 gr. orgaan 12 uur gekookt in 1 L. 0,5 % H_2SO_4 vervolgens na filtratie met $Ba(OH)_2$ het H_2SO_4 neergeslagen en de nu alcalische vloeistof gefiltreerd. Het filtraat met CO_2 verzadigd Het BaCO, afgefiltreerd en nu het met azijnzuur aangezuurde filtraat ingedampt tot 100 c.c. Deze met een geringere hoeveelheid geconcentreerde $NaOH + Na_2CO_3$ even opgekookt en gefiltreerd. Het filtraat aangezuurd met HCl Nu met overmaat van $NH_3 + AgNO_3$ een neerslag (van xanthinbasen gevormd). In dit neerslag kan de N_2 volgens KJEHLDAHL bepaald worden.

De uitkomsten van het onderzoek toont: (Zie Tabel 2, volgende pag.)

Het resultaat is dus, dat het electrisch orgaan geen of bijna geen xanthinbasen bevat.

Glucogeenbepalingen heb ik bij twee zeer groote dieren verricht en bij twee jonge dieren.

---

[1]) THUNBERG. Zbl. Physiol. 28 (1904). Zie ook BUYTENDIJK. Kon. Ak. v. Wetensch. 1910 (615—621).

TABEL 2.

		Uitkomst.
Proef 1.	107,5 gr. electrisch orgaan.	Spoor neerslag.
Proef 1a.	55 gr. spier	Flink neerslag.
Proef 2.	106 gr. electrisch orgaan.	Geen neerslag.
Proef 3a.	120 gr. electrisch orgaan.	Spoor neerslag.
Proef 4.	122 gr. electrisch orgaan.	Geen neerslag.
Proef 4a.	52 gr. spier	Flink neerslag.

De bepaling geschiedde volgens Pflüger:

TABEL 3.

Proef.	Diergrootte in c.m.	Hoev. onderz. orgaan.	% Glycogeen.
1	60 } uit het aquarium genomen.	313	0.051
2	45 } uit het aquarium genomen.	128.8	0.031
3	15 pas gevangen dier.	20	0.787
4	5 6 stuks; pas geboren.	13.5	1.02

Vergelijkt men deze uitkomsten met Baglioni's [1]) resultaten, dan ziet men, dat de in proef 1 en 2 gevonden glycogen waarden kleiner zijn dan die welke Baglioni opgeeft (0,09 %) maar wel van dezelfde orde. De bij zeer jonge dieren gevonden bedragen (proef 3 en 4) zijn daarentegen veel grooter.

Indien bij de functie van het electrisch orgaan ion-proteiden zich zouden splitsen, zouden dus zonten vrij komen. Dit zou dan de toename van het waterig extract, hetgeen Weyl vond, verklaren. Daar een electrisch orgaan op mechanische prikkeling, dus ook bij hakken of persen, met sterke functie antwoordt, zoo heb ik getracht door gelijkmatige afkoeling, gevolgd door bevriezing, electrische organen, zonder dat prikkelingsverschijnselen optraden, fijn te verdeelen. Bij centrifugeering van het bevroren verwreven orgaan trad een zeer volledige afscheiding van de orgaanvloeistof op. Deze vloeistoffen, van geprikkelde en niet geprikkelde organen verkregen, werden verder onderzocht.

Van de zoo verkregen vloeistof werd nu een aschbepaling gedaan, dat tot de volgende uitkomsten leidde:

[1]) Baglioni. Hofmeister's Beiträge 1906. Bd. VIII, p. 456—471.

TABEL 4.

Asch in mgr. in c.c. orgaanvloeistof volgens den natten weg bepaald (SO_4 asch).

Proef.	Ongeprikkeld.	Geprikkeld.	Verschil.
1	31.8	31	— 0.8
2	30.4	31.2	+ 0.8
3	38.6	35.5	— 3.1
4	26	28	+ 2

Er is dus geen verschil in aschgehalte in de vloeistof van een geprikkeld en ongeprikkeld orgaan. Bovendien werden nu van vloeistoffen uit geprikkelde en ongeprikkelde organen verkregen vriespuntbepalingen gedaan.

TABEL 5.

Δ in ° in orgaan vloeistof.

Proef.	Ongeprikkeld.	Geprikkeld.	Verschil.
1	2.12 2.12	2 215 2.21	+ 0.095 + 0.09
2	2.145 2.135	2.30 2.295	+ 0.155 + 0 160
3	2.16 2.15	2.23 2.24	+ 0.07 + 0.10
4	2.095	2.18	+ 0.085
	In de koude fijn gemaakt orgaan.	In de warmte fijn gemaakt orgaan.	
5	2.08	2.25	0.17

Uit deze proeven blijkt, dat bij functie, stoffen in de orgaan vloeistof overgaan, die als organische stoffen moeten worden aangezien, daar ze geen vermeerdering van het aschgehalte, wel vergrooting van de vriespuntsdaling veroorzaken.

Hoe onvolledig ook deze onderzoekingen mogen zijn, ik heb gemeend ze toch in het kort te moeten mededeelen, vooral daar ik vermoedelijk niet meer in de gelegenheid zal zijn deze onderzoekingen wederom op te nemen en toch de hier vermelde gegevens, naar ik meen, kunnen aansporen tot voortgezette studie omtrent de physico-chemische verschijnselen, welke bij de ontlading van het electrisch orgaan optreden.

Wiskunde. — G. SCHAAKE: *„Een nieuwe methode ter oplossing van het karakteristieke probleem in de Meetkunde van het aantal"*.

(Aangeboden door de Heeren HENDRIK DE VRIES en JAN DE VRIES).

§ 1. In het volgende zal een algemeene methode uiteengezet worden ter bepaling van de uitdrukkingen, door middel van welke het karakteristiekenprobleem in de Meetkunde van het aantal opgelost wordt. Dit zijn de uitdrukkingen, die aangeven hoeveel exemplaren gemeen zijn aan twee algebraïsche stelsels resp. van ∞^p en ∞^{n-p} figuren, die van n parameters afhangen.

De bedoelde methode zal het best verklaard kunnen worden door toepassing op een bijzonder voorbeeld. We zullen daarom met behulp daarvan het karakteristiekenprobleem voor de rechte lijn in een ruimte van een willekeurig aantal afmetingen oplossen [1]).

§ 2. We beperken ons eerst tot de rechten van een vlak V. In V denken we ons een punt C en een rechte c, met behulp waarvan we het vlak homographisch op zichzelf afbeelden. Hiertoe voegen we aan een punt P van V het op de rechte CP gelegen punt P' toe, dat met C, het snijpunt C' van CP en c en P een dubbelverhouding $(CC'PP')$ vormt, die gelijk is aan een constant getal λ. Door deze transformatie gaat een rechte l van V over in een rechte l', die l op c snijdt.

In het bijzonder beschouwen we de transformatie, waarvoor $\lambda = 0$ is. In deze moet voor een willekeurig punt P de afstand $C'P' = 0$ zijn, zoodat in het algemeen het bij een punt P behoorende punt P' in het snijpunt van CP met c valt. Nemen we echter P in C, dan wordt met de rechte CP ook de afstand $C'P'$ onbepaald, zoodat aan het punt C alle punten van V toegevoegd zijn.

Voor een willekeurige rechte l valt de bijbehoorende lijn l' langs c. Gaat echter l door P, dan zijn er ∞^1 toegevoegde rechten, die een waaier vormen, welke het snijpunt van l en c tot top heeft.

Uit een systeem S van ∞^1 rechten worden, als λ continu verandert, door de beschreven homographische afbeelding ∞^1 nieuwe systemen afgeleid, die een samenhangende verzameling vormen,

[1]) Vgl. voor andere toepassingen hoofdstuk VI van mijn weldra verschijnend proefschrift, getiteld: *Afbeeldingen van figuren op de punten eener lineaire ruimte*, Groningen, P. NOORDHOFF, 1922.

welke S bevat (voor $\lambda = 1$), en waarvan we in het bijzonder nog S' beschouwen, het stelsel, dat door de bij $\lambda = 0$ behoorende transformatie uit S ontstaat. Het aantal exemplaren, dat een systeem uit deze verzameling met een niet tot de verzameling behoorend stelsel van ∞^1 rechten gemeen heeft, is blijkbaar onafhankelijk van λ. Om dus te weten, hoeveel rechten S met een ander systeem S^1 van ∞^1 rechten gemeen heeft, kunnen we ditzelfde even goed voor S' nagaan.

Nu gaat een willekeurige rechte van S over in de lijn c, die altijd buiten S^1 gekozen kan worden. Wanneer S echter k rechten l bevat, die door een willekeurig punt gaan, zoodat k de klasse is van de kromme, die door de rechten l omhuld wordt, dan worden de k door C gaande rechten van S omgezet in evenveel waaiers van rechten l'. S^1 bevat van elk dezer waaiers k^1 exemplaren, als de rechten van S^1 een kromme van de klasse k^1 omhullen. Hieruit besluiten we, dat S' en S^1, dus ook S en S^1, kk^1 rechten gemeen hebben.

§ 3. Om dezelfde methode op de rechten der ruimte toe te passen, nemen we een punt C en een vlak γ aan, en maken we gebruik van de homographische afbeelding, die ontstaat, als we aan elk punt P het punt P' toevoegen, dat met C, het snijpunt C' van CP met γ, en P een dubbelverhouding $= \lambda$ vormt, in welke afbeelding bij elke rechte l een andere rechte l' behoort, die l op γ snijdt. Nemen we weer het geval $\lambda = 0$, dan wordt aan elke lijn l een rechte l' van γ, de snijlijn van het vlak (C, l) met γ, toegevoegd, tenzij l door C gaat, in welk geval er ∞^2 toegevoegde rechten l' zijn, die een stralenster vormen, welke het snijpunt van l en γ tot top heeft.

Een regeloppervlak R wordt op deze wijze afgebeeld op een stelsel R' van ∞^1 stralen l' van γ. Deze omhullen een kromme van de klasse ϱ, als ϱ den graad van R voorstelt. Immers gaan door een punt P van γ die rechten l', welke afbeeldingen zijn van de rechten l van R, die CP snijden. Beschouwen we nu nog een complex K van den graad $\varkappa$, dan bezit deze in γ ∞^1 stralen, die een kromme van de klasse $\varkappa$ omhullen, zoodat K met R' $\varkappa\varrho$ stralen gemeen heeft.

Een stralencomplex van den graad $\varkappa$ heeft dus met een regeloppervlak van den graad ϱ $\varkappa\varrho$ lijnen gemeen.

Door onze transformatie gaat een congruentie G over in een stelsel G', dat ten eerste uit alle stralen van γ, elk β-voudig gerekend, bestaat, als β den veldgraad van G voorstelt. Immers is elke rechte, l' van γ toegevoegd aan de β rechten l van G, die in het vlak Cl'

gelegen zijn. Verder zijn er, als α den stergraad van G aangeeft, α stralen van G, die door C gaan, en omgezet worden in evenveel stralenschooven van G'. Een tweede congruentie met stergraad α' en veldgraad β' heeft met G' $\alpha\alpha' + \beta\beta'$ stralen gemeen. Hieruit volgt de welbekende stelling van HALPHEN:

Twee stralencongruenties (α, β) *en* (α', β') *hebben* $\alpha\alpha' + \beta\beta'$ *stralen gemeen.*

§ 4. Voordat we de algemeene oplossing van ons vraagstuk in een R_n geven, beschouwen we nog het bijzondere geval, dat we met de ∞^6 rechten van een R_4 te doen hebben. Met behulp van een punt C en een ruimte Γ, die in R_4 gelegen zijn, komen we tot ∞^1 homographische afbeeldingen, die elk door een waarde van de dubbelverhouding $\lambda = (CC'PP')$ gekenmerkt worden, als C' het snijpunt van CP en Γ is. Weer beschouwen we in het bijzonder de afbeelding, die behoort bij $\lambda = 0$.

Nemen we een stelsel S_1 van ∞^1 stralen, dan wordt dit door de laatstgenoemde afbeelding omgezet in een regeloppervlak S_1' van den graad ϱ, dat in Γ gelegen is, als ϱ het aantal rechten van S_1 voorstelt, dat een vlak snijdt. Beschouwen we verder een systeem S_5 van ∞^5 rechten, waarvan een willekeurige waaier er $\varkappa$ bevat, dan vormen de stralen die S_5 met Γ gemeen heeft, een complex van den graad $\varkappa$, zoodat S_5 $\varrho\varkappa$ stralen van S_1' bevat.

Een stelsel S_1 *van den graad* ϱ *heeft met een systeem* S_5 *van den graad* $\varkappa$ $\varrho\varkappa$ *stralen gemeen.*

Een stelsel S_2 van ∞^2 stralen wordt afgebeeld op S_2', een congruentie (α, β) van Γ, als α het aantal stralen van S_2 is, die een willekeurige rechte (door C) snijden, en β het aantal rechten van S_2 voorstelt, die in een willekeurige ruimte (door C) gelegen zijn. Een systeem S_4 heeft met Γ een congruentie (φ, ψ) gemeen, als φ en ψ de aantallen rechten van S_4 voorstellen, die resp. tot een (driedimensionale) stralenster behooren of in een vlak liggen. S_4 heeft met S_2' $\alpha\varphi + \beta\psi$ stralen gemeen.

Een stelsel S_2 (α, β) *heeft met een systeem* S_4 (φ, ψ) $\alpha\varphi + \beta\psi$ *stralen gemeen.*

Een stelsel S_3 wordt door onze afbeelding omgezet in een systeem S_3', dat vooreerst bestaat uit een in Γ gelegen complex van den graad ν, als ν het aantal stralen van S_3 is, dat in een (driedimensionalen) specialen lineairen complex gelegen is. Verder zijn, als S_3 μ stralen bevat, die door een bepaald punt gaan, aan elk der μ rechten l door C de ∞^3 stralen l' toegevoegd, die door het snijpunt van l en Γ gaan, zoodat S_3' nog μ vierdimensionale stralensterren bevat.

Hebben we nu naast S_3 nog een stelsel S_3^1 met de karakteristieke getallen μ_1 en ν_1, dan bezit dit in Γ een regeloppervlak van den graad ν_1, terwijl het μ_1 rechten bevat van elk der vierdimensionale sterren, die in S_3' gelegen zijn. S_3^1 en S_3' hebben dus $\mu\,\mu_1 + \nu\,\nu_1$ stralen gemeen.

Twee stelsels S_3 (μ, ν) *en* S_3^1 (μ_1, ν_1) *hebben* $\mu\,\mu_1 + \nu\,\nu_1$ *stralen gemeen.*

§ 5. Door volledige inductie zijn nu gemakkelijk de volgende uitkomsten te bewijzen, waarmede het karakteristiekenprobleem voor de rechte lijn in R_n opgelost is.

De karakteristieke getallen van een stelsel S_p van ∞^p stralen in R_n geven aan, hoeveel rechten van S_p in een $R_{n-\mu+1}$ liggen, die in R_n voorkomt, terwijl ze een in genoemde $R_{n-\mu+1}$ gelegen $R_{n+\mu-p-2}$ treffen, voor alle waarden van μ, die voldoen aan de ongelijkheden: $\mu > 0$, $n + \mu - p - 2 < n - \mu + 1$ of $\mu < \frac{p+3}{2}$ en $n + \mu - p - 2 > -1$ of $\mu > p - n + 1$.

Hieruit volgt, dat het p-voudige karakteristiekengetal voor de rechte in R_n, als $p < n$ is, gelijk is aan $\frac{p+1}{2}$ of $\frac{p}{2} + 1$, al naarmate p oneven of even is, en voor $p \geqq n$ gelijk aan $\frac{2(n-1)-p+1}{2}$ of $\frac{2(n-1)-p}{2} + 1$, al naarmate p oneven of even is. Het p-voudige karakteristiekengetal is dus gelijk aan het $2(n-1)-p$-voudige.

De uitdrukking, die aangeeft, hoeveel exemplaren een S_p en een $S_{2(n-1)-p}$ gemeen hebben, is een veelterm, waarvan alle termen gevonden worden door telkens die karakteristieke getallen van S_p en $S_{2(n-1)-p}$ met elkaar te vermenigvuldigen, die bij voorwaarden behooren, welke te zamen een rechte in R_n bepalen.

§ 6. Het is duidelijk, dat de aangegeven methode ook toegepast kan worden voor het geval we te doen hebben met figuren, die uit een bepaald aantal punten, rechten, vlakken enz. zijn samengesteld. Als de deelen dezer figuren van elkaar onafhankelijk zijn, zal het dikwijls gewenscht zijn ze door verschillende homographische afbeeldingen te transformeeren.

Zoo kan bijv. het stelsel van de ∞^n punten-n-tallen $(P_1\, P_2, \ldots, P_n)$ eener rechte l op de volgende manier homographisch op zichzelf afgebeeld worden. We nemen $2n$ punten $C_1, \ldots, C_n,$ $\Gamma_1, \ldots \Gamma_n$

willekeurig op l aan en voegen aan een punt P_i van een punten-n-tal het punt P'_i toe, dat bepaald is door: $(C_i \Gamma_i P_i P'_i) = \lambda_i$.

Nemen we alle $\lambda_i = 0$, dan behoort bij een willekeurig punten-n-tal het n-tal $(\Gamma_1, \ldots, \Gamma_n)$, valt echter een punt P_i in C_i, dan wordt het toegevoegde punt P'_i onbepaald, zoodat aan een punten-n-tal, waarvan de k punten $P_{i_1}, P_{i_2}, \ldots, P_{i_k}$ resp. in $C_{i_1}, C_{i_2}, \ldots, C_{i_k}$ vallen, ∞^k exemplaren toegevoegd zijn, die de n—k punten $\Gamma_{i_{k+1}}, \ldots, \Gamma_{i_n}$ gemeen hebben.

Beschouwen we nu een stelsel S_k van ∞^k punten-n-tallen met de $\binom{n}{k}$ karakteristieke getallen $\alpha_{i_1 i_2 \ldots i_k}$, die aangeven hoeveel exemplaren van het stelsel er zijn, wier punten $P_{i_1}, P_{i_2}, \ldots, P_{i_k}$ bepaald zijn. Door onze transformatie gaat S_k over in een systeem S'_k, dat uit $\binom{n}{k}$ afzonderlijke stelsels van ∞^k exemplaren bestaat. Zoo'n stelsel wordt bijv. gevormd door de punten-n-tallen, die hun punten $P_{i_{k+1}}, \ldots, P_{i_n}$ resp. in $\Gamma_{i_{k+1}}, \ldots, \Gamma_{i_n}$ hebben en wier overige punten P onbepaald zijn. Elk exemplaar van dit stelsel is toegevoegd aan de $\alpha_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ exemplaren van S_k, die hun punten $P_{i_1}, \ldots, P_{i_k}$ in $C_{i_1}, \ldots, C_{i_k}$ hebben en dus een $\alpha_{i_1 i_2 \ldots i_k}$-voudig exemplaar van S'_k. Nemen we nu nog een stelsel S_{n-k} van ∞^{n-k} exemplaren, met de karakteristieke getallen $\beta_{i_1 i_2 \ldots i_{n-k}}$, dan vinden we uit het aantal gemeenschappelijke exemplaren van S'_k en S_{n-k}:

Een stelsel $S_k(\alpha_{i_1} \ldots _{i_k})$ van ∞^k punten-n-tallen heeft met een systeem $S_{n-k}(\beta_{i_1} \ldots _{i_{n-k}})$ van ∞^{n-k} punten-n-tallen $\Sigma \alpha_{i_1} \ldots _{i_k} \beta_{i_{k+1}} \ldots _{i_n}$ exemplaren gemeen.

Ten slotte merken we nog op, dat de uiteengezette methode ook op krommen, oppervlakken, enz. toegepast kan worden.

Plantkunde. — Verslag van het Centraalbureau voor Schimmelcultures der Kon. Akademie van Wetenschappen over 1921 door de Directrice van het Bureau, Mej. JOH. WESTERDIJK.

De Schimmelcollectie van het Centraalbureau, gevestigd in het Phytopathologisch Laboratorium „Willie Commelin Scholten" te Baarn, is in het jaar 1921 — zij 't ook onder uiterst moeilijke omstandigheden — niet alleen in stand gebleven, doch is ook grooter geworden. De verzameling, die in 1920 ruim 900 soorten bevatte, heeft zich over 1921 met een zeventigtal soorten uitgebreid, zoodat zij nu ongeveer 1000 soorten telt. De Collectie is o. a. vermeerderd met een aantal Actinomyces-soorten van LIESKE, WAKSMAN en WOLLENWEBER, zoodat nu aanwezig zijn de soorten van de 3 bekende monographieën over deze micro-organismen en alle soorten, die volgens de moderne mycologie goed beschreven zijn (74), verder met een aantal door KNIEP op hun sexualiteit onderzochte Basidiomyceten.

Er was veel aanvraag naar cultures; terwijl het aantal uitgegane schimmels over 1920 295 bedroeg, bedraagt dit aantal over 1921 360 stuks; hiervan zijn er in ruil of aan Nederl. instellingen 170, en tegen betaling 190 afgegeven. Onder die 190 zijn er echter vele, die door onderzoekers uit landen met een sterk gedeprecieerde valuta zijn gekocht, waardoor het bureau aan dit geld, dat op een Bank ter plaatse wordt gestort, voorloopig niets heeft. Buitendien is er veel correspondentie over schimmels geweest.

De Collectie werd bezichtigd door vele vreemdelingen, te weten: 11 Franschen, 1 Duitscher, 2 Oostenrijkers, 2 Denen, 3 Zweden, 1 Z.-Afrikaander, 3 Engelschen, 1 Amerikaan, 1 Bulgaar.

Op het lab. W. C. SCHOLTEN zijn 3 dissertaties in bewerking op grond van materiaal uit deze schimmelcollectie, dissertaties, die ook uit het oogpunt van schade, die schimmels aan oeconomische gewassen veroorzaken, van belang zijn.

Zooals bekend is, geschiedt het onderhoud van de Collectie door één assistente, welke voor dit werk *f* 2000.— ontvangt. Het is niet te ontkennen, dat deze éene te laag bezoldigde kracht, overladen is met werk. De 1000 cultures moeten 4 maal per jaar overgeënt worden, daar anders de sporen de kiemkracht verliezen. Voorts zijn er voortdurend een aantal apart in behandeling, daar zij achteruitgang vertoonen; zulke cultures moeten dagelijks nagezien worden.

Alle uitgaande cultures moeten op soort-echtheid en reinheid gecontroleerd worden. De botanische litteratuur moet voortdurend nageslagen worden op nieuwe soorten en deze soorten moeten worden aangevraagd uit alle landen van de wereld.

Het is te begrijpen, dat al dit werk voor één werkkracht te veel is. Het is dan ook alleen door de groote toewijding van de assistente, doordat het personeel van het lab. W. C. SCHOLTEN meewerkt en door de belangelooze medewerking van een aantal Utrechtsche studenten, dat het werk over 1921 nog zijn gang is blijven gaan. Er zijn echter ook dit jaar weer een aantal soorten verloren gegaan, of niet afgeleverd kunnen worden, omdat zij verontreinigd waren, of de cultures niet op peil. De litteratuurlijsten konden niet voldoende bijgehouden worden en aanvraag om nieuwe soorten kon soms alleen met groote vertraging nog gebeuren. Correspondentie en opzending van bepaalde twijfelachtige schimmels is tot een minimum beperkt moeten worden, omdat het verhoogde briefporto een groote belemmering is.

Verder dient opgemerkt te worden, dat dit werk met onvoldoende materieele middelen moet gebeuren; met minimum geld moet een maximum werk bereikt worden!

Een en ander maakt, dat, nu de subsidie ook over 1922 niet verhoogd is, het werk niet op deze voet door zal kunnen gaan. Niettegenstaande slechts het allerhoogstnoodigste voor de collectie gekocht is en noodige aankoopen wederom zijn uitgesteld, is het bijna onmogelijk geweest, binnen de grenzen van de subsidie te blijven. Op deze wijze voortgaande, moet de verzameling sterk achteruitgaan.

Er moet dan ook uitdrukkelijk op gewezen worden, dat, wil het Centraalbureau blijven bestaan en zich uitbreiden (zonder toename van de collectie heeft het in het geheel geen waarde) er een betere finantieele basis gevonden zal moeten worden.

AANWINSTEN SINDS 1 JAN. 1921.

(SUPPLEMENTLIJST).

Actinomyces.	No. 1, 8, 14, 19, 20, 25, 43, 47, 48, 61, 64, 62, 68, 74, 74 (gelbe Mutation), 75, 80, 97, 102, 103, 105, 113, 114. Lieske.	Lieske.
„	*albus var. cretaceus.* Wr.	Wollenweber.
„	*albus var. ochroleucus.* Wr.	Wollenweber.
„	*incanescens.* Wr.	Wollenweber.
„	*intermedius.* Wr.	Wollenweber.

Actinomyces lavendulae. W. et C.	Waksman.
„ *nigrificans.* Krüg.	Wollenweber.
„ *oligotrophus.*	Lab. Beyerinck.
„ *tricolor.* Wr.	Wollenweber.
„ *xanthostroma.* Wr.	Wollenweber.
Ascobolus magnificus. Dodge.	Dodge.
Botrytis Paeoniae. Oudemans.	C. Doyer.
Cantharellus carbonarius. Schw.	Kniep.
Clitocybe geotropa. Bull.	Kniep.
Colletotrichum circinans. (Berk.) Voglino.	Walker.
„ *hedericola.* Laubert.	v. Luyk.
„ *linicolum.* P. et L.	Pethybridge.
Collybia maculata. Alb. et Schw.	Cool.
Coprinus subtilis. Fr.	Kniep.
Cytospora decorticans. Sacc.	v. Luyk.
„ *rubescens.* Fr.	v. Luyk.
Cytosporina Ribis. v. Hall.	Wiltshire.
Dematium nigrum. Link.	Lab. Beyerinck.
„ *sarcinomyces.*	Lab. Beyerinck.
Diplodina lycopersici. Hollos.	v. Luyk.
Fumago vagans. Pers	Tengwall.
Fusarium cubense. E. F. Smith (emend Brandes)	Atherton Lee.
„ *euoxysporum.* Wr.	v. d. Molen.
„ *fallax.* A. et Wr.	Wollenweber.
„ *Martii* var. Pisi.	Jones.
„ *oxysporum.* Sch. Wr. Nicotianae Johnson.	Johnson.
Fusidium griseum. Link.	Tengwall.
Gloeosporium fructigenum. Berk.	Paravicini.
Haplographium de Bella Marengo. Poll.	Pollacci.
Helminthosporium spec.	Dosdall.
Macrosporium Solani. Ell. et Mart.	Porte.
Mucor hygrophilus. Oudemans.	Cretier.
Neofabraea malicorticis. (Cordly) Jackson.	Fisher.
Papulospora manganica. Beyerinck.	Lab. Beyerinck.
Penicillium Burci. Poll.	Pollacci.
„ *spiculisporum.* Lohman.	Lohman.
„ *Roqueforti.* Thom.	Schwarz.
Pichia suaveolens. Klocker.	Bauch.
Pseudomonilia mesenterica. Geiger.	Bauch.
Phyllosticta rhododendricola. Brunaud.	Tengwall.
Phytophthora infestans. (Mont.) de By.	Löhnis.
„ *Meadii.* Mc. Ray.	Sundaraman.
„ spec. from cinnamom.	Hartley.
„ spec. from rubber.	Hartley.
Pleurotus Eryngii. D. C.	Cool.
Polyspora Lini. P. et L.	Pethybridge.
Psalliota Bernardii. Quel.	Kniep.
Pyronema domesticum. Sow.	Kniep.
Rhizoctonia microsclerotia. Matz.	Matz.

Rhizoctonia psychodis. Burgeff.	Burgeff.
„ *Solani* from Shapovalov No. 304.	Porte.
Saccharomyces Johannisberg II. Wortman.	Bauch.
„ *intermedius.* Hansen.	Bauch.
„ *glutinis.* Cohn.	Bauch.
„ *Carlsbergensis.* Hansen.	Bauch.
„ Frohberg.	Bauch.
„ *Marxianus.* Hansen.	Bauch.
„ *Monascensis.* Hansen.	Bauch.
„ *Saaz.* Linder.	Bauch.
Saccharomycopsis capsularis. Schiönning.	Bauch.
Sclerotinia demissa. Dana.	Dana.
„ *Mespili.* Schell.	Wormald.
Torula Pais. Poll.	Pollacci.
Tricholoma aggregatus. Schaeff.	Cool.
Trichophyton granulosum. Sabouraud.	Baudet.
Ustilago grandis Fries.	v. d. Molen.
„ *longissima.* Sowerky.	v. d. Molen.
„ *violacea von Dianthus* a. und b. (Pers.) Fuckel.	Bauch.
„ „ „ *Silene* a. und b. (Pers.) Fuckel.	Bauch.
Verticillium Lycopersici. Pritchard et Porte.	Porte.
Willia Odessa. Weber.	Bauch.
„ *Schneggii.* Weber.	Bauch.
„ *anomala.* Hansen.	Bauch.

Voor de boekerij der Akademie worden de volgende dissertaties ten geschenke aangeboden door den Heer WENT:

1°. van Mejuffrouw M. P. LÖHNIS: „*Onderzoek over Phytophthora infestans* (*Mont.*) *de By. op de aardappelplant*".

2°. van den Heer G. L. FUNKE: „*Onderzoekingen over de vorming van Diastase door Aspergillus niger van Tiegh*".

3°. van Mejuffrouw M. B. SCHWARZ: „*Das Zweigsterben der Ulmen, Trauerweiden und Pfirsichbäume*".

De vergadering wordt gesloten.

(**20 Juni 1922**).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 27 MEI 1922.

DEEL XXXI.

N°. 5.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.

Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.

Van de Heeren van Iterson en Hamburger, zoomede van den Heer Docters van Leeuwen is bericht ingekomen, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Eene missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 13 Mei j.l. N°. 2171 afd. K. W. houdende mededeeling, dat Zijne Excellentie zich heeft vereenigd met het advies der Afdeeling om geen vertegenwoordiger der Regeering te zenden naar het X^{e} internationaal oorheelkundig Congres te Parijs.

2°. Een schrijven van de Bestuurderen van het P. W. Korthals-fonds dd. 4 Mei 1922, waarbij wordt medegedeeld, dat de Akademie dit jaar zal kunnen beschikken over een bedrag van *f* 600.—, ten einde aan eene Commissie opdracht te doen om te beslissen, op welke wijze die som het meest ten nutte van de kruidkunde zal kunnen worden aangewend. De Voorzitter stelt dit schrijven in handen van Prof. Schoute c.s. ter fine van prae-advies.

3°. Een schrijven van de Nederlandsch-Indische Sterrenkundige Vereeniging waarin wordt dank gebracht voor de bemoeiingen der Akademie.

4°. Een schrijven van de Nederlandsche Vereeniging voor Thalassotherapie ter begeleiding harer begrooting voor het jaar 1922. Het Bestuur der vereeniging verzoekt dringend voor het jaar 1922 wederom eene subsidie van *f* 2000.— toe te staan. Dit schrijven zal in handen gesteld worden der „Wetenschappelijke Commissie van Advies" enz.

5°. Een schrijven van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel dd. 29 April j.l. N°. 2354 afd. Nijverheid, waarbij ter kennisneming wordt toegezonden eene correspondentie tusschen Zijne Excellentie en de Commissie van Toezicht op de Standaarden van den Meter en het Kilogram met daarbij behoorend uittreksel uit een brief van Prof. Guillaume dd. 6 April j.l.

6°. Een missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 22 Mei j.l. N°. 2421 afd. K. W. houdende mededeeling, dat H. M. de Koningin de benoeming der nieuwe leden heetf bekrachtigd.

Nadat de drie aanwezige nieuw benoemde leden t.w. de Heeren de Haas, Ariëns Kappers en Kruyt door de Heeren Winkler en van Rijnberk zijn binnen geleid, richt de Voorzitter zich allereerst tot den Heer de Haas en verklaart, dat de Akademie steeds met groote belangstelling van het werk van den Heer de Haas heeft kennis genomen. Nu de Heer Haga, wegens het bereiken van den

70-jarigen leeftijd, tot de rustende leden is overgegaan, acht de Akademie het zich een voorrecht in den Heer DE HAAS opnieuw een experimenteel physicus als lid in haar midden te zien.

Vervolgens wordt door den Voorzitter aan den Heer ARIËNS KAPPERS hulde gebracht voor hetgeen hij als Directeur van het Hersen-instituut heeft gepresteerd. Hij prijst de werkkracht van dit nieuwe lid, dat naast zijn drukken arbeid aan het Instituut, nog tijd weet te vinden om in het door hem geredigeerde tijdschrift „Folia Neurobiologica" wetenschappelijke bijdragen te publiceeren. Hij verheugt zich dan ook, dat iemand van Dr. KAPPERS' bekwaamheden in de Akademie zitting neemt.

Zich ten slotte wendend tot den Heer KRUYT, zegt de Voorzitter, dat de talrijke onderzoekingen van dezen geleerde niet alleen ten onzent, maar ook in het buitenland groote aandacht hebben getrokken. Deze uitnemende organisator wist zoowel onder de biologen als de medici en industrieelen, in breeden kring belangstelling te wekken voor de physische chemie.

De Voorzitter spreekt den wensch uit, dat de nieuwe leden niet alleen trouwe bezoekers der vergaderingen zullen zijn, maar ook nu en dan de resultaten van eigen en anderer onderzoek zullen kenbaar maken.

De Voorzitter stelt daarna aan de orde het prae-advies der Heeren WEBER en VAN BEMMELEN inzake een door den Uitgever MARTINUS NIJHOFF te 's-Gravenhage tot den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen gericht verzoek om eene subsidie van *f* 1500.—, als tegemoetkoming in de kosten der uitgave van het werk van Jhr. Dr. E. J. G. EVERS: „Coleoptera Neerlandica". Met dit prae-advies, waarbij in overweging wordt gegeven den Minister te adviseeren het verzoek van adressant in te willigen, vereenigt zich de vergadering.

De Voorzitter richt een woord van welkom tot den Heer LORENTZ, die, tengevolge eener reis naar Amerika, geruimen tijd afwezig is geweest. Hij noodigt hem vervolgens uit enkele mededeelingen te doen omtrent zijn bezoek aan Brussel als vertegenwoordiger der Afdeeling op het feest van het 150-jarig bestaan der Belgische Academie.

Aan deze uitnoodiging wordt door den Heer LORENTZ voldaan.

Physiologie. — R. MAGNUS en A. DE KLEYN: „*Nadere bijdrage tot de functie der otolithenapparaten*".

In een vroegere mededeeling[1]) werd aangetoond, dat wanneer men volgens de methode van WITTMAACK caviae centrifugeert en op deze wijze de otolithenmembranen afslingert, de labyrinthreflexen *van den stand* (tonische labyrinthreflexen op de extremiteiten, „Labyrinthstellreflexe" en compensatorische oogstanden) verdwijnen; de labyrinthreflexen *op beweging* (draaireacties en -nareacties op kop en oogen en de reflexen op progressiebewegingen) daarentegen behouden blijven. Daaruit volgt, dat bovengenoemde labyrinthreflexen van den stand *otolithenreflexen* zijn. Door verandering van den stand van den kop in de ruimte gelukt het bij deze dieren niet meer *verandering* van den prikkelingstoestand in het zintuigepitheel der otolithenmaculae op te wekken. Hieruit volgt nog geenszins, dat het zintuigepitheel der maculae onder deze omstandigheden niet in een voortdurende constante prikkelingstoestand zou kunnen verkeeren. Het is a priori zeer goed mogelijk, dat het zintuigepitheel der maculae, evenals dat der retina, voortdurend prikkels produceert, wier grootte echter, door de verwijdering der otolithenmembranen, niet meer tengevolge der standsveranderingen van den kop in de ruimte kan varieeren.

Eene aanwijzing voor deze opvatting vonden wij in proeven, welke later zullen worden medegedeeld.

Om omtrent deze vraag nadere gegevens te verkrijgen, werd van de volgende gedachtengang uitgegaan:

Verwijdert men bij een normaal dier *een* labyrinth, dan treedt een zeer ingewikkeld complex van verschijnselen op. Door een nauwkeurige analyse dezer verschijnselen was het in een vorig onderzoek[2]) mogelijk de volgende symptomen als direct gevolg van de eenzijdige verwijdering der otolithen (membranen + zintuigepitheel), of juister gezegd als gevolg van het slechts aan éene zijde functioneeren der otolithenorganen, te leeren kennen:

---

[1]) Deze Verslagen 29, 25 Sept. 1920.

[2]) Pflügers Archiv. 154. 178. 1913.

Deze symptomen zijn:

a. de draaiing resp. wending van den kop naar de zijde van het ontbrekende labyrinth.

b. eene oogdeviatie, waarbij het oog aan de zijde van het verwijderde labyrinth naar beneden, het andere naar boven afwijkt.

Secundair treden tengevolge van de sub *a* genoemde kopdraaiing standsverandering van het geheele lichaam, tonusverschil in de extremiteiten, rolbewegingen etc. op.

Welk deel van het labyrinth aansprakelijk is voor een voorbijgaand tonusverschil der extremiteiten, dat ook bij rechtgezetten kop blijft bestaan, is tot nu toe niet bekend. Dit symptoom moet daarom in het volgende buiten beschouwing worden gelaten.

Op grond van deze gegevens werden nu de volgende proeven verricht:

Caviae werden op de bekende wijze naar WITTMAACK gecentrifugeerd, en nu alleen die dieren voor verder onderzoek gebruikt, waarbij clinisch alle labyrinthreflexen van den stand verdwenen, en alle reflexen op beweging aanwezig waren, of met andere woorden, dieren, waarbij men kon verwachten, dat aan beide zijden de otolithen volkomen waren afgeslingerd.

Om eene prikkelende resp. verlammende werking van het afslingeren zelf op het zintuigepitheel zooveel mogelijk uit te schakelen, werden de dieren regelmatig onderzocht en eerst 7—9 dagen na het centrifugeeren met het eigenlijke onderzoek begonnen.

Bij dit onderzoek werd aan eene zijde door het trommelvlies ongeveer 0,1 ccm. van eene 5°/₀ cocaine-oplossing in het middenoor ingespoten, om het geheele labyrinth aan die zijde te verlammen. Was nu na het afslingeren der otolithen het zintuigepitheel der maculae zonder eenigen prikkelingstoestand, dan was te verwachten, dat na de cocaine-inspuiting geen verschijnselen zouden optreden, met uitzondering alleen van eenen eventueelen nystagmus door de uitschakeling van de *booggangen* aan de ingespoten zijde.

Bestaat na het afslingeren der otolithen in het zintuigepitheel der maculae daarentegen wel een prikkelingstoestand, dan zijn na de cocaine-inspuiting asymmetrische verschijnselen te verwachten, daar aan de ingespoten zijde het zintuigepitheel geheel verlamd is, en aan de andere zijde een voortdurende prikkelingstoestand bestaat.

Men kan dan na de cocaine-inspuiting eene kopdraaiing naar de ingespoten zijde („Grunddrehung"; utriculus) en eene oogdeviatie (oog aan de ingespoten zijde naar beneden, andere oog naar boven; sacculus) verwachten, verschijnselen dus, welke overeenkomen met die, welke optreden bij *normale* dieren, indien men aan dezelfde

zijde het labyrinth door exstirpatie of cocaine-inspuiting verlamt. Met dit verschil echter, dat de verschijnselen bij dieren met afgeslingerde otolithen niet, zooals bij normale dieren na eenzijdige labyrinthexstirpatie, *wisselend* zijn al naar gelang van den stand van den kop in de ruimte door den wisselenden invloed der otolithen van de intacte zijde, maar dat deze verschijnselen constant dezelfde blijven, in welken stand van den kop in de ruimte men de dieren ook onderzoekt.

In het geheel werden 5 overeenkomstige proeven gedaan. Als voorbeeld mogen de volgende 3 protocollen gegeven worden:

Cavia R:

28/6 1921: Alle labyrinthreflexen normaal.
Centrifugeeren: kop boven, buik naar binnen, duur 2 minuten, snelheid 1000 M. per minuut.

2/7 1921: Tonische labyrinthreflexen geheel afwezig.

4/7 1921: Booggangsreflexen: draaireacties naar rechts positief, naar links zwak.
Progressiereacties: twijfelachtig of afwezig.
Tonische reflexen geheel afwezig.

5/7 1921: Booggangsreflexen (ook progressiereacties): alle aanwezig en symmetrisch.
Tonische reflexen: alle afwezig. Zit symmetrisch, geen oogdeviaties.
In rugligging gebracht met kop recht: geen duidelijk tonusverschil der extremiteiten.

11h 39′. 0.1 ccm. 5% cocaineoplossing in *linker* middenoor.

11h 41′. In de lucht gehouden met kop beneden: kop 90° naar rechts gedraaid, bij zitten O D naar beneden, O S naar boven (dus prikkeling van het linker labyrinth).

11h 43′. Kop beneden: kop weer symmetrisch.

11h 47′. Kop beneden: kop 20—30° naar links gedraaid, iets naar links gewend. Bij zitten iets linksdraaiing van kop, geen duidelijke oogdeviaties.

11h 49′. Kop beneden: kop 45° naar links gedraaid. Valt bij zitten op linkerzijde. Kop recht: geen duidelijk tonusverschil der extremiteiten. Verschuifbaarheid naar links veel grooter dan naar rechts, zeer sterk overhellen naar links (beginnende verlamming van het linker labyrinth).

11h 51′. Kop beneden: 70° naar links gedraaid. Bij zitten kopnystagmus naar rechts. Na verschuiven op den grond: rollen naar links. Geen duidelijke oogdeviatie.

11h 54′. Kop beneden: Kop 90° naar links gedraaid. O S iets naar beneden, O D naar boven.

12h. O S zwakke nystagmusslagen naar voorboven, O D naar achterbeneden. Geen verandering der verschijnselen bij verandering van den stand van den kop in de ruimte.

12h 3′. Sterke spontane nystagmus; richting als 12 uur.

12h 6′. Sterke deviatie en nystagmus, veranderen niet bij verschillenden stand van den kop in de ruimte.

6/7 1921: Booggangsreflexen: alle aanwezig en symmetrisch.
Tonische reflexen: alle afwezig, asymmetrie van cocaineproef geheel verdwenen.
12h. Decerebratie, goede stijfheid.
Omleggen van buik- in rugligging: geen spoor van tonische labyrinthreflexen. Kopdraaien in zijligging: Typische halsreflexen, geen labyrinthreflexen.

Cavia S.

28/6 1921: Alle labyrinthreflexen normaal aanwezig.
Centrifugeeren: kop boven, buik naar binnen, duur 2 minuten, snelheid 1000 M. per minuut.
4/7 1921: Booggangsreflexen: asymmetrische reflexen. Draaireacties op kop en oogen bij draaien naar rechts zwak, bij draaien naar links sterk.
Progressiereacties: zwak, uitvaren der pooten zelfs afwezig.
Tonische reflexen: afwezig, alleen geringe „Grunddrehung" naar links.
7/7 1921: Booggangsreflexen: aanwezig en symmetrisch. Progressiereacties zwak maar aanwezig.
Tonische reflexen: afwezig, geen „Grunddehung" meer. Zit symmetrisch, geen oogdeviatie.
Rugligging kop recht: geen verschil van tonus der extremiteiten.

Inspuiting van cocaine in *linker* middenoor:
12h 30′. In de lucht gehouden met kop beneden: rechtsdraaiing van kop (prikkeling van linker labyrinth).
12h 30½′. Kop beneden: kop recht, niet gedraaid.
12h 31′. Kop beneden: kop naar links gedraaid (beginnende verlamming van linker labyrinth).
12h 31½′. Kop beneden: kop 60° naar links gedraaid.
12h 33′. Bij zitten kop naar links gedraaid en gewend: bij zitten horlogebewegingen naar links, geen nystagmus.
12h 34′. O S naar beneden, O D naar boven; geen nystagmus.
12h 34½′. Sterke oogdeviatie, geen nystagmus · geen verschil in deviatie by verandering van stand van den kop in de ruimte. Kop beneden: kop 90° naar links gedraaid.
12h 36′. Rechter zijligging: kop recht.
Linker zijligging: kop in rugligging.
Rugligging: kop rechter zijligging.
Kop boven: kop linker zijligging.
} Geen verandering der kopdraaiing bij verschillenden stand van den kop in de ruimte.
12h 38′. Geen nystagmus.
12h 40′. Draaien naar rechts en naar links: oogdraaireactie en nystagmus.
„ „ „ „ „ „ : kopdraaireacties positief.
Op grond: horlogebewegingen naar links; met voet gestooten eenmaal rollen naar links.
12h 52′. Duidelijke oogdeviatie; voor het eerst zeer sterke spontane nystagmus, O S naar voorboven, O D naar achterbeneden.
4 uur. Bij zitten kop maximaal naar links gewend en gedraaid, sterke rolbewegingen, sterke spontane nystagmus.

8/7 1921: Tonische reflexen geheel afwezig. Asymmetrie van gisteren geheel verdwenen.
9/7 1921: Dier dyspnoe. Decerebratie. Geen goede stijfheid.
Tonische labyrinthreflexen zeker niet aanwezig.

Cavia F.

28/5 1921: Alle labyrinthreflexen positief.
Gecentrifugeerd met kop boven, buik binnen, duur 2 minuten, snelheid 1000 M per minuut.
31/5 1921: Booggangsreflexen: Draaireacties en -nareacties: positief.
Progressiereacties: liftreactie positief, overige zwak.
Tonische reflexen: afwezig
2/6 1921: Booggangsreflexen: thans alle positief, alleen uitvaren pooten nog zwak.
Tonische reflexen: negatief.
6/6 1921: Booggangsreflexen: alle positief.
Tonische reflexen: afwezig.
5^h 52′. 0,05 ccm. 10% cocaine door *linker* trommelvlies.
6 uur. Bij zitten met kop rechtgezet: O D naar boven, O S naar beneden (beginnende verlamming van linker labyrinth).
6^h 2′. Bij zitten kop iets naar links gedraaid, heele dier helt naar links over.
Bij hangen met kop naar beneden: „Grunddrehung" 90° naar links.
6^h 6′. Draaien met kop naar *binnen*: bij draaiing naar links zwakke kopdraaireactie, duidelijke nareactie.
Bij draaien naar rechts: sterke kopdraaireactie en geen nareactie.
6^h 7′. Oogdraaireacties: draaien naar rechts, duidelijke reactie met nystagmus, geen nareactie. Bij draaien naar links: reactie en nareactie aanwezig.
6^h 10′. Progressiereacties: Liftreactie, niet duidelijk.
„Sprungbereitschaft" positief.
Spiertrillen: in alle richtingen positief, behalve naar achteren.
Tonische labyrinthreflexen: negatief.
Kopstand in de lucht bij:

Rechter zijligging: kop recht door „Grunddrehung", hangt dikwijls naar beneden.
Linker zijligging: kop in rugligging door „Grunddrehung".
Kop boven: kop in linker zijligging, dier wordt nu onrustig (cocaine werking).
Kop beneden: kop 90° naar links gedraaid.
Rugligging: kop door linksdraaiing in rechter zijligging, dikwijls ook in rugligging met linkswending.

(Constante kopdraaiing dus, welke niet verandert bij verandering van den stand van den kop in de ruimte.)

6^h 18′. Bij zitten met rechtgezetten kop: O D naar voorboven, O S naar achterbeneden. Nystagmus juist omgekeerd.
6^h 33′. Rechterzijligging: O S naar achterbeneden, nystagmus omgekeerd. De oogafwijking en nystagmus van het linker oog zijn hetzelfde bij rechter en linker zijligging van den kop en even sterk; hetzelfde geldt voor O D,

7/6 1921: Dier zit symmetrisch, geen oogdeviatie.
Booggangsreacties: alle positief.
Tonische reflexen: alle afwezig. Asymmetrische verschijnselen als gedurende de cocaineproef geheel verdwenen.

8/6 1921: Als vorigen dag. Bij zitten kop soms *spoor* naar rechts gedraaid, zit overigens symmetrisch, geen oogdeviaties.

Anatomisch onderzoek door Dr. M. de Burlet. *Alle otolithenmembranen afgeslingerd.*

Rechter sacculus: zintuigepitheel zonder membraan; de otolithenmembraan ligt vrij in de sacculusruimte tusschen ductus endolymphaticus en het achtereinde van het zintuigepitheel.

Rechter utriculus: Zintuigepitheel zonder membraan; de otolithenmembraan ligt tusschen het achtereinde der macula en den ingang van het crus commune, geheel mediaal.

Linker sacculus: zintuigepitheel zonder membraan; de otolithenmembraan ligt tegen den lateralen wand van den sacculus en is ten opzichte van de macula naar boven verplaatst.

Linker utriculus: zintuigepitheel zonder membraan; de otolithenmembraan is ten opzichte van de macula naar mediaal en boven verplaatst, ligt in de utriculusruimte.

Deze proeven bewijzen, dat langer dan een week na de afslingering der otolithenmembranen nog het zintuigepitheel der maculae in constanten prikkelingstoestand verkeert. Schakelt men het eene labyrinth door cocaine tijdelijk uit, dan treden door de prikkels, welke van het niet ingespoten labyrinth uitgaan, asymmetrische verschijnselen op, gelijk aan die na eenzijdige labyrinthexstirpatie bij normale dieren, echter met dit onderscheid, dat deze verschijnselen bij de gecentrifugeerde en eenzijdig met cocaine ingespoten dieren niet veranderen bij *verandering* van den stand van den kop in de ruimte.

Aangezien langer dan eene week na het centrifugeeren gewacht werd, is het waarschijnlijk, dat bovengenoemde prikkelingstoestand niet meer aan het centrifugeeren geweten moet worden, en dat derhalve aan het zintuigepitheel der maculae de eigenschap moet worden toegeschreven, prikkels op te wekken, welke door het ontbreken der otolithenmembraan niet noemenswaard in sterkte wisselen. De functie der otolithenmembranen moet dan daarin gezocht worden, dat deze de sterkte van dien prikkelingstoestand van het zintuigepitheel veranderen, al naarmate zij aan het epitheel trekken of daarop drukken.

Voor het door den N. saccularis geinnerveerde gedeelte van den sacculus (hoofdstuk) werd vroeger reeds aangetoond, dat de prikkeling

bij druk af- en bij trekken toeneemt. Ook voor de utriculusmaculae is een dergelijk mechanisme waarschijnlijk.

Bij het door den N. utricularis geinnerveerde gedeelte van den sacculus (sacculus-hoek) zijn de verhoudingen schijnbaar ingewikkelder.

Deze uitkomsten kunnen misschien leiden tot een juister begrip der functie van het zintuigepitheel der otolithenmaculae.

Met bovengenoemde eigenschap, om ook zonder membranen voortdurend prikkels op te wekken, zal rekening gehouden moeten worden bij de studie der eenzijdige aandoening van het otolithenapparaat

Pharmacologisch Instituut der Rijks-Universiteit Utrecht.

Biochemie. — B. SJOLLEMA en J. E. VAN DER ZANDE: „*Veranderingen van melk door steriele ontsteking van den uier.*" Mededeelingen uit het Scheikundig Laboratorium der Veeartsenijkundige Hoogeschool.

(Aangeboden door de Heeren C. EYKMAN en C. H. H. SPRONCK).

Het onderzoek van een aantal monsters abnormale melk zoowel afkomstig van koeien, lijdende aan klinisch waarneembare uier-aandoeningen als van koeien waarbij klinisch geen afwijkingen van den uier waren te constateeren, gaf ons in 1921 den indruk, dat aan de streptococcen een te groote beteekenis als veroorzakers van de afscheiding van abnormale melk wordt toegekend. Het bleek ons o.a. dat in zeer abnormale melk streptococcen herhaaldelijk afwezig zijn [1].

Wij besloten daarom langs den directen weg dit punt nader te onderzoeken en wel door een steriele ontsteking van een der kwartieren (R.V.) van den uier van een in volle lactatie zijnde melkkoe te veroorzaken met behulp van een injectie van een daartoe geschikt middel. In overleg met Prof PAIMANS werd daarvoor een oplossing van zilvernitraat van 0,2 °/₀ gekozen [2].

Bij dezelfde koe was door injectie van terpentijnolie en wel in de halsstreek eenigen tijd vroeger een steriel abces tot ontwikkeling gebracht met de bedoeling na te gaan of een zoodanige steriele ontsteking invloed op de melksecretie had. De aanleiding daartoe waren de vroeger in dit laboratorium gevonden afwijkingen van de melk geproduceerd door dieren, waarbij op een geheel andere plaats van het lichaam dan den uier, een ontstekingsproces voorkomt.

Over de uitkomsten verkregen na de inspuiting met terpentijnolie kunnen wij kort zijn. Niettegenstaande zich een flink abces ontwikkelde, onderging de samenstelling van de melk, noch tijdens de ontwikkeling, noch nadat het abces tot rust was gekomen, verandering van eenige beteekenis.

---

[1] Onze desbetreffende mededeelingen komen voor in het Tijdschrift voor Vergelijkende Geneeskunde enz. Band 7 1922.

[2] Wij waren in staat dit onderzoek te verrichten door de medewerking van Prof. Dr. W. J. PAIMANS en den Conservator voor Verloskunde, den heer J. A. J. M. KIRCH, aan wie wij gaarne hiervoor onzen dank betuigen.

Eénmaal was het sediment van de melk van een der kwartieren een weinig verhoogd; wat wellicht met het abces niets uitstaande had. Het schijnt dus, dat een steriele ontsteking niet den invloed op de melksecretie heeft, die van een bacteriëele ontsteking in dit laboratorium herhaaldelijk is waargenomen; een resultaat dat zich verwachten liet.

Geheel anders was het effect van de steriele ontsteking van den nier. Reeds den volgenden dag — 9 Maart — was de samenstelling van de melk zeer sterk veranderd. Ook de daarop volgende dagen was dit het geval en vertoonde de melk bovendien een zeer abnormaal uiterlijk.

Langzamerhand herstelden zich samenstelling en uiterlijk; echter geraakte dit kwartier nog voordat de melk geheel normaal was, verstopt; althans het bleek onmogelijk op 19 Maart en later er nog melk uit te verkrijgen. Het onderzoek der melkmonsters leverde de uitkomsten op welke in de tabel vermeld zijn. Ter vergelijking zijn de cijfers van enkele abnormale melkmonsters met (N°. 164 en 142) en zonder (N°. 181, 267) streptococcen, die wij in 1921 onderzochten, en bovendien van de ingespoten koe vóór deze behandeling (N°. 343 en 337 uit hetzelfde kwartier R.V.) en na de behandeling uit andere kwartieren (N°. 385 en 381) vermeld.

Uit de tabel blijkt, dat de melk van het met zilvernitraat ingespoten kwartier in alle opzichten — behalve de aanwezigheid van streptococcen — de eigenschappen bezat van melk van dieren, die in erge mate aan uieraandoeningen (eventueel streptococcen mastitis) lijden. Zuurgraad, p_H, sediment bij centrifugeeren in Trommsdorffsche buisjes, leucocyten, chloor- en lactosegehalte waren alle in dezelfde richting en in ongeveer dezelfde mate veranderd.[1]) Hetzelfde was ook het geval met het totaal eiwitgehalte en het calciumgehalte.

Verder bleek het gehalte aan gebonden plus vrij koolzuur, evenals bij melk van uierzieke koeien, verhoogd, te zijn. Op deze afwijking en het verband er van met de waterstofionenconcentratie van melk was in 1919 door L. L. van Slijke en J. C. Baker gewezen[2]).

Ten slotte bleek het tryptophaangehalte belangrijk verhoogd. Wij vonden in 1921 dit gehalte bij abnormale melk (afkomstig uit zieke niers) en bij colostrum sterk verhoogd, wat ongetwijfeld een gevolg is van de aanwezigheid in deze melksoorten van veel eiwit, dat identisch of verwant is met de globulinen van het bloedserum; evenals de andere afwijkingen der melk van uierzieke koeien samenhangen met den overgang van bloedplasmabestanddeelen in abnormale

[1]) Streptococcen bevattende melk heeft somtijds een hoogen zuurgraad.

[2]) Journ. Biol. Chem. 40. 335 (1919).

N°. (kwartier).	Gewone zuurgraad.	Oxalaat zuurgraad.	p.H.	Sediment Trommsdorff (resp. aantal leucoc.)	Chloor mgr. per 100 c.c.	Melksuiker %	Katalase cijfer.	CaO mgr. per 100 c.c.	Tryptophaan (na praecip. met aluin) mgr. p. 100 c.c.	
381 (R.V.)	2 5	—	—	0.35 ‰ [1]	—	—	—	120.2	110 [6]	
382 »	3.3	—	—	2.2 „ [2]	298.4	—	—		—	*na* behandeling van den uier met zilvernitraat.
385 »	5.3	1.3	6.98—7 06	(slijm) [2]	280	— [5]	—		300	
387 »	4.8	0	6.75—6.82	0.5 ‰ [3]	153.6	—	—	196	90	
164	4.8	1.2	6.8 —6.9	±1.5 c.c.	290	1.3	6.9	101	—	streptococcen aanwezig (Onderzoek 1921.)
142	5.6	0.8	6.75—6.82	0.5 ‰	149	—	3.5	188	—	„ „
181	4.4	0.4	6.9 — 6.98	0.7 „	220	3.2	—	179	—	„ afwezig
267	4.6	0.1	6.75—6.82	450 000	169	—	7	—	—	„ „
343 (R.V.)	7	2.3	—	0.35 ‰	89.5	4.8	—	242.5	—	van „zilvernitraat"-koe *vóór* de behandeling.
337 »	7.4	—	—	0.2 „	107.7	—	—	—	norm.	
385 (L.V.enL.A.)	8.6	4.2	6.5 —6.6	—	—	—	—	—	—	uit andere kwartieren van de „zilvernitraat"-koe; gelijktijdig genomen met abn. melk uit kwartier R.V.
381 (L.V.)	7	—	—	0.1 ‰ [4]	84.3	—	—	—	—	

[1]) vrij veel leucocyten.
[2]) vol leucocyten.
[3]) weinig leucocyten, veel cellen met ronde kern.
[4]) aantal leucocyten normaal.
[5]) Melk een dag later genomen bevatte 2.7 % melksuiker
[6]) Melk een dag later genomen bevatte 348 mgr. tryptophaan.

melk. Terwijl normale melk — na verwijdering van de caseïne en het vet met behulp van kali-aluin — volgens onze onderzoekingen per 100 c.c. circa 14—20 mgr. tryptophaan bevat, kwam in de melkmonsters na de injectie met zilvernitraat zelfs 348 mgr. voor, dus ongeveer 20 maal zooveel.

De bepaling van het tryptophaangehalte, welke met behulp van de colorimetrische methode van VON FÜRTH en NOBEL[1]) gemakkelijk is uit te voeren, is ongetwijfeld een der meest gevoelige middelen om de normaliteit van melk te onderzoeken.

Uit ons onderzoek blijkt, dat de afwijkingen, die voor streptococcen houdende melk karakteristiek zijn, ook door steriele ontsteking van het uierweefsel ontstaan, zoodat dusdanige afwijkingen niet steeds door streptococcen behoeven te zijn veroorzaakt; misschien is dit zelfs dikwijls niet het geval. Of deze bacteriën bij streptococcen mastitis in vele gevallen slechts een secundaire beteekenis hebben, kan uit dit onderzoek natuurlijk niet blijken.

---

[1]) Biochem. Zts. 109. 103. (1920).

Scheikunde. — A. L. TH. MOESVELD: „*De invloed van druk op de reactiesnelheid in homogene vloeibare systemen*".

(Aangeboden door de Heeren ERNST COHEN en P. v. ROMBURGH.)

Inleiding.

Nog voor slechts weinige reacties is de invloed van den druk op de snelheid bestudeerd. Afgezien van eenige andere, meer qualitatieve metingen [1]), heeft men zich voornamelijk bezig gehouden met de inversie van rietsuiker [2]) en de verzeeping van aethylacetaat [3]). Uitbreiding van het aantal voorbeelden is noodig, indien men een beter inzicht wil krijgen in de rol, die de druk speelt. Immers, vergrooting van den druk heeft ten gevolge, dat tal van factoren, die hun invloed doen gelden op de reactiesnelheid, quantitatief worden gewijzigd, zooals de inwendige wrijving van het medium, de dissociatiegraad der reageerende stoffen, de associatie enz.

Tot nu toe is het nog niet mogelijk den experimenteel gevonden invloed van den druk geheel te corrigeeren voor de zoo juist genoemde effecten, zoodat het niet uitgemaakt is of druk op zichzelf invloed heeft op de reactiesnelheid. Zeer waarschijnlijk is dit wel degelijk het geval. Teneinde hieromtrent meer zekerheid te verkrijgen, kunnen twee wegen worden ingeslagen.

Men kan voor een bepaalde reactie den invloed van den druk bestudeeren, en daarna trachten afzonderlijk den drukinvloed op de bovengenoemde factoren te bepalen, dat wil dus zeggen op den dissociatiegraad, de viscositeit van het medium enz. en deze effecten in rekening brengen, waartoe ook bekend moet zijn hoe groot de invloed is van een bepaalde verandering der viscositeit enz. op de reactiesnelheid.

Men kan echter ook trachten reacties te bestudeeren, die in zooveel mogelijke opzichten met elkaar overeenkomen. In dit geval zullen de eventueel aan te brengen correcties ongeveer gelijk zijn, en moet dus een gevonden verschil in totalen drukinvloed op rekening worden gesteld van die condities, die voor beide reacties niet gelijk gemaakt

---

[1]) Zie COHEN en SCHUT, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig 1919, p. 395.

[2]) VALETON, diss. Utrecht 1914; Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 433 (1918).

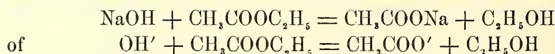
[3]) KAISER, diss. Utrecht 1914, Zeitschr. f. physik. chem. **89**, 338 (1915).

konden worden, of van de reactie als zoodanig. Men kan bv. den invloed van den druk bestudeeren voor twee ionenreacties in verdunde waterige oplossing. In dit geval is bij beiden de invloed van den druk op de viscositeit en de associatie van het medium gelijk; ook de verandering der ionenbewegelijkheden en van de dissociatiegraden der gebezigde electrolyten zal in beide gevallen ten naastenbij gelijk zijn, zoodat in hoofdzaak het specifieke der reactie overblijft. Heeft druk dus op de reactie als zoodanig niet invloed, dus alleen secundair, dan moet het effect in beide gevallen ongeveer even groot zijn.

Keuze van de reactie..

Onder de tot nu toe bestudeerde reacties leende die, door COHEN en KAISER[1]) gemeten, zich het best voor vergelijking met een nieuw te kiezen geval. KAISER heeft de verzeeping van aethylacetaat door natron, beide 0.01 n. in waterige oplossing, bij 2°.4 C. bestudeerd. Hiermede heb ik nu vergeleken de reactie tusschen broomzuur en broomwaterstof, evenzoo in verdunde waterige oplossing.

Het oplosmiddel is dus hetzelfde; in beide gevallen hebben wij te maken met een ionenreactie, bij welke slechts sterk gedissocieerde electrolyten optreden. Verschillend is, behalve natuurlijk de reactie zelf, ook het feit, dat in het door COHEN en KAISER bestudeerde geval:

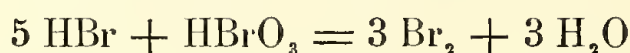


$$NaOH + CH_3COOC_2H_5 = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

of

$$OH' + CH_3COOC_2H_5 = CH_3COO' + C_2H_5OH$$

voor wat betreft de er aan deelnemende ionen, één ion verdwijnt en een ander er voor in de plaats treedt, terwijl bij de hier gekozen reactie:



$$5\ HBr + HBrO_3 = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$$

12 ionen oorspronkelijk aanwezig zijn en slechts niet-electrolyten overblijven. Hiermede hangt tevens samen, dat laatstgenoemde reactie, in verband met het verschijnsel der electrostrictie, gepaard gaat met een aanzienlijke positieve volumeverandering. Ook bij eerstgenoemde reactie is de volumeverandering positief[2]), samenhangend met een sterker hydratatie van NaOH dan van het gevormde $NaCOOCH_3$, maar vermoedelijk veel kleiner. Zou dus de invloed van den druk met een volumeverandering bij de reactie samenhangen, dan mag het effect slechts in grootte, niet wat het teeken betreft, verschillen.

De reactie tusschen broomzuur en broomwaterstof is bestudeerd door JUDSON en WALKER[3]). Zij kwamen tot het resultaat, dat de

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 338 (1915).

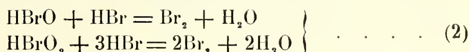
[2]) BENRATH, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 501, (1909).

[3]) Soc. **73**, 410 (1898), zie ook SKRABAL, Mon. **36**, 211 (1915).

reactie quadrimoleculair is en waarschijnlijk mag worden voorgesteld door:



$$H^{\cdot} + Br' + H^{\cdot} + BrO'_3 = HBrO + HBrO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$



$$\left. \begin{array}{l} HBrO + HBr = Br_2 + H_2O \\ HBrO_2 + 3HBr = 2Br_2 + 2H_2O \end{array} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Reactie (1) verloopt langzaam, (2) zeer snel.

Zij vonden een zeer goede constante in de onderstelling, dat de reactie quadrimoleculair verloopt. Bovendien bleek, dat, uitgaande van een andere aanvangsconcentratie, men dezelfde waarde voor de reactieconstante vond. Hieruit concludeerden zij, dat het gevormde Br_2 niet invloed had (als katalysator dus) op de reactiesnelheid, hetgeen ook in overeenstemming is met het feit, dat de reactieconstante gedurende de omzetting niet noemenswaard verandert.

SKRABAL [1]) stelde daarentegen vast, dat toevoeging van broomwater aan het reactiemengsel wel degelijk invloed heeft; echter vindt hij eveneens gedurende de reactie een behoorlijke constante. In beide gevallen werd de concentratie van het gevormde broom, en daarmede het verloop der reactie, bepaald door titreeren met thiosulfaat.

Ook mij bleek spoedig, dat zoowel verdunning met water als extra toevoeging van broomwater invloed had op de waarde der constante. Zoo werd gevonden, dat een verdunning met water, die de uitgangsconcentraties bracht op $^2/_3$ der gebruikelijke waarde, een versnelling gaf van $\pm$ 7 %.

Daarentegen vertraagde toegevoegd broom de reactie, zoodat het mogelijk was broomwater van een zoodanige concentratie toe te voegen, dat de reactieconstante niet veranderde; m. a. w. de invloed van het broom compenseerde de versnelling, die het gevolg was van de verdunning.

In werkelijkheid is de reactie dan ook ingewikkelder dan door JUDSON en WALKER aangegeven; het gevormde broom reageert met nog aanwezig Br' volgens de vergelijking



$$Br' + Br_2 \rightleftarrows Br'_3$$

De evenwichtsconstante, geldend voor deze reactie heeft een zoo groote waarde, dat bij de gebruikte concentraties een aanzienlijke vorming van Br'_3 te verwachten is. Een deel van het Br' kan dus niet als zoodanig met BrO'_3 reageeren, maar het gevormde Br'_3 kan natuurlijk zelf ook met BrO'_3 en $2H^{\cdot}$ reageeren onder vorming van $HBrO$, $HBrO_2$ en Br_2.

Daar echter bleek, dat niettegenstaande al deze complicaties zeer

[1]) Mon. **36**, 211 (1915).

fraaie en goed reproduceerbare constanten konden worden verkregen, wanneer men steeds van dezelfde aanvangsconcentratie uitging, is de reactie zelf niet verder onderzocht, maar heb ik den invloed van den druk bestudeerd steeds uitgaande van oplossingen van dezelfde aanvangsconcentratie.

Ten einde de concentratie te bepalen heb ik het geleidingsvermogen der oplossing als functie van den tijd gemeten. Deze methode is buitengewoon geschikt, wanneer reactiesnelheden onder druk moeten worden bepaald. Men kan dan tijdens de meting de oplossing onder druk laten blijven, behoeft dus niet een monster te nemen, wat tengevolge zou hebben, dat ieder experiment slechts één meting der concentratie zou toelaten. De bijzondere aard van de reactie maakte het afleiden van de concentratie uit de waarde van het geleidingsvermogen bovendien zeer eenvoudig. Het is hier n.l. niet noodig eerst een schaal te ontwerpen, die het verband geeft tusschen concentratie en geleidingsvermogen, zooals dit noodig is, als het eene ion door een ander vervangen wordt. Aan het einde van de reactie zijn ionen niet meer aanwezig, slechts Br_2 [1]) en H_2O. Daar bovendien de beide zuren HBr en $HBrO_3$ in de gebruikte verdunning zoo goed als geheel gedissocieerd zijn en dus ook bij menging elkaars dissociatie niet merkbaar zullen terugdringen, en gedurende de reactie, bij welke de concentratie ongeveer op de helft vermindert, niet noemenswaard hun dissociatiegraad zullen veranderen, mogen wij aannemen, dat het geleidingsvermogen lineair met de concentratie verandert en nul is bij de concentratie nul.

Speciaal daartoe verrichte metingen bewezen, dat ook het aanwezige Br_2, mede in verband met de vorming van Br'_3 ion, niet invloed had op de waarde van het geleidingsvermogen van HBr oplossingen. Dit stelde ik vast door oplossingen van 0.05n. HBr te verdunnen eenerzijds met water, anderzijds met een zelfde volume Br_2 water van een sterkte, die belangrijk hooger was, dan bij de reactie ten slotte kon optreden.

De gebruikte instrumenten.

De oplossingen werden gemeten in vaatjes, voorzien van een dompelelectrode, zooals door Cohen en Kaiser [2]) gebruikt werden bij hun onderzoek over de snelheid van verzeeping onder druk. De gebruikte weerstandsbank was afkomstig van Hartmann u. Braun

[1]) Wel is waar heeft een oplossing van broom in water, ingevolge de hydrolyse van Br_2 tot HBr + HBrO wel degelijk een goed merkbaar geleidingsvermogen, maar zoolang de reactie niet tot het uiterste is voortgeschreden, is nog zooveel HBr voorhanden, dat deze hydolyse geheel teruggedrongen is.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 338 (1915), zie vooral p. 353.

(Frankfurt a/M.) en gecontroleerd door de P. T. R. te Berlijn—Charlottenburg.

De meetlat bestond uit een Pt draad, 1 M. lang, welke ter verhooging der nauwkeurigheid aan beide uiteinden voorzien was van een klosje manganine draad, welks weerstand $4^1/_2 \times$ dien van de Pt draad bedroeg, (weerstand Pt draad 16.29 Ω, elk klosje 73,28 Ω) aldus de nauwkeurigheid 10 $\times$ vergrootende. Lat en klosjes waren geijkt; tusschen 450 en 550 waren de aflezingen op de lat juist. Een condensator, die zoowel naast het reactievat als naast de weerstandsbank kon worden ingeschakeld, maakte het mogelijk in alle gevallen het minimum van toon binnen 1 mm. op de meetlat vast te leggen. Deze condensator bestond uit 2 stellen van telkens 10 dunne koperen platen (oppervlak van elke plaat 1 dM^2), door schijven geparaffineerd papier gescheiden, welke stellen ten opzichte van elkaar konden worden verschoven.

Als telefoon deed dienst een MURDOCK-telefoon, zooals voor het opvangen van draadlooze seinen wordt gebruikt (weerstand 3000 Ω), die door het gebruik van beide ooren storingen van buiten minder hinderlijk maakte. Een klein inductorium door één accumulator gedreven, diende als wisselstroombron.

Bereiding der gebruikte oplossingen.

Het broomwaterstof werd bereid uit HBr 40 °/₀ (pro analyse), dat 2 $\times$ opnieuw gedistilleerd werd uit een geheel glazen apparaat. Geleidingsvermogen en snelheidsconstante voor een 0.05 n. oplossing, die met water, resp. 0.01 n. $HBrO_3$ oplossing op het dubbele volume was gebracht, waren daarna binnen de proeffouten onveranderd, vergeleken met de waarden voor het HBr verkregen na de voorlaatste distillatie.

Het bij de experimenten gebruikte water was gedistilleerd water, dat nogmaals door een zilveren koeler was overgehaald, waarbij slechts de middelste fractie werd gebruikt.

Ter bereiding van broomzuur ging ik uit van $KBrO_3$, pro analyse (KAHLBAUM), dat met $BaCl_2$ (eveneens pro analyse, KAHLBAUM) in oplossing in de hitte tot $Ba(BrO_3)_2$ werd omgezet. Na 2 $\times$ omkristalliseeren uit het speciaal gedistilleerde water sloeg ik met ± 2 n. zwavelzuur $BaSO_4$ neer uit een warme (± 60°) bijna verzadigde oplossing van $Ba(BrO_3)_2$, er voor zorgende ongeveer 5 °/₀ te weinig zwavelzuur te nemen. Want, ook al voegt men dit zwavelzuur druppelsgewijze toe uit een buret onder flink roeren, toch blijkt in deze, vrij geconcentreerde, oplossing $Ba(BrO_3)_2$ te worden meegesleept met het praecipitaat. Na bezinken voegt men opnieuw H_2SO_4 toe, laat wederom bezinken, decanteert en herhaalt dit, tot een proefje

der oplossing noch met H_2SO_4, noch met $Ba(BrO_3)_2$ na geruimen tijd staan (minstens een dag) een troebeling geeft. Bij de voorloopige proeven was nml. gebleken, dat vooral de aard van het broomzuur een grooten invloed had op de waarde der snelheidsconstante. Bij voortgezet onderzoek bleek, dat oplossingen van broomzuur, die volkomen helder waren gedecanteerd, na weken staan opnieuw een belangrijke hoeveelheid $BaSO_4$ hadden afgescheiden. Wanneer nu, gebruik makende van dit broomzuur, een snelheidsconstante werd bepaald, vond men deze kleiner. Het $BaSO_4$, waaraan de broomzuuroplossing nog oververzadigd was, katalyseert (als $Ba^{\cdot\cdot}$ vermoedelijk) sterk de reactie met HBr. Hoe groot de invloed van deze kationkatalyse is, moge blijken uit een snelheidsmeting, bij welke aan de reageerende oplossingen 1 milliaeq. $Ba(BrO_3)_2$ was toegevoegd.

Voor de niet verontreinigde oplossing was in twee bepalingen gevonden (in zekere willekeurige maat uitgedrukt):

$$k = 190.8 \qquad k = 189.0.$$

Voor de oplossing, aan welke 1 milliaeq. $Ba(BrO_3)_2$ was toegevoegd, vond ik:

$$k = 235.6.$$

Deze vergrooting van $\pm 25\ ^0/_0$ mag niet geheel aan katalyse worden toegeschreven, aangezien ook de actieve massa van het BrO'_3 ion grooter is geworden, maar geeft toch een indruk van de groote rol, die ook $BaSO_4$, dat niet volledig gepraecipiteerd is, kan spelen. In verband met de zeer geringe oplosbaarheid van $BaSO_4$ mag men den invloed van deze opgeloste hoeveelheid $BaSO_4$, welke niet verwijderd kan worden, op de reactiesnelheid, als liggende binnen de proeffouten verwaarloozen.

Om moeilijkheden ten gevolge van in gebruik nemen van nieuw bereide hoeveelheden $HBrO_3$, die dan wellicht niet direct vergelijkbare waarden voor de reactieconstante zouden geven, geheel te ontzeilen, heb ik een, voor het geheele onderzoek meer dan voldoende hoeveelheid $HBrO_3$ oplossing bereid. Hiervan, zoowel als van het HBr maakte ik standaard-oplossingen, die 0.0500 n. waren, door titreeren tegen gestandaardiseerde NaOH oplossingen (CO_2 vrij). Ten slotte verdunde ik met behulp van geijkte pipetten en maatkolven de $HBrO_3$ oplossingen tot 0.0102 n. (zie volgende alinea) en bewaarde deze oplossingen in uitgestoomde Jena- en Pyrex-kolven van 5 resp. 6 Liter.

Bij de voorloopige proeven was gebleken, dat de snelheidsconstante een, zij het dan ook zeer kleinen, gang vertoonde en wel steeds in denzelfden zin. Aangezien nu bij deze reactie eigenlijk niet de moleculaire-, maar de ionenconcentraties aequivalent moeten

zijn, moet deze afwijking zeer waarschijnlijk worden toegeschreven aan het feit, dat $HBrO_3$ niet een zoo sterk zuur is, als HBr en ook in 5 × geringer concentratie een kleiner dissociatiegraad bezit dan broomwaterstof. Maakt men nu de oplossing van $HBrO_3$ meer dan 2 % sterker dan overeenkomt met de aequivalente hoeveelheid HBr, dan treedt wederom een gang in de reactieconstante op, maar nu in omgekeerden zin. Bij een sterkte van het $HBrO_3$ van 0.0102 n., die dus vermengd moet worden met een gelijk volume 0.05 n. HBr, is van een gang niets meer te bespeuren; de afwijkingen zijn dan toevallig en, wat teeken en grootte betreft, willekeurig verdeeld.

Zet men de metingen voort tot bv. meer dan 90 % der uitgangsstoffen zijn omgezet, dan zou de boven beschreven wijze van werken tot bezwaren aanleiding geven, niet alleen, omdat dan de aequivalentie der reageerende componenten meer en meer zou worden verstoord, maar ook omdat niet meer het geleidingsvermogen een juiste maat voor de concentratie zijn zou, in verband met de aanwezige overmaat $HBrO_3$. In ons geval echter daalt gedurende de reactie de concentratie slechts tot op $^2/_3$ der waarde, die geldt voor de eerste meting, zoodat wij hier zonder bezwaar van bovengenoemde bronnen van fouten mogen afzien.

Nog een tweede bezwaar moest uit den weg worden geruimd. Het bleek mij, dat de reactieconstante afhankelijk was van de eigenschappen van het vaatje in hetwelk het geleidingsvermogen werd gemeten. Ook dit was een storing van katalytischen aard, aangezien het opnieuw platineeren van de electroden ook na zeer grondig uitwasschen, steeds een stijging der constante van 1—3 % tengevolge had. Ja, zelfs het bepalen van de weerstandscapaciteit der vaatjes met behulp van oplossingen van 0.01 n. KCl had een toeneming der snelheidsconstante bij een daarna verrichte meting tot resultaat.

Blijkbaar wordt door het Pt-zwart KCl uit de ijkvloeistof geadsorbeerd, welk KCl dan evenals het $BaSO_4$ bij de vroeger beschreven experimenten de snelheidsmetingen stoort.

Ten einde aan beide moeilijkheden te ontkomen, poetste ik de electroden eerst volkomen blank ter verwijdering van al het oude Pt zwart. Daarna platineerde ik de electrode volgens het bekende voorschrift [1]) zwak gedurende een paar minuten, spoelde de electroden zooveel mogelijk af, door er uit een spuitflesch kokend gedistilleerd water krachtig tegen te spuiten, liet onder voortdurend ververschen de electroden eenige uren in heet gedistilleerd water

[1]) Kohlrausch u. Holborn. Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1898, pag. 9.

staan en vulde ten slotte het vaatje met een oplossing van HBr en $HBrO_3$, terwijl ik telkens gedurende eenige minuten een wisselstroom door de oplossing zond. Wanneer dit eenige malen met een versche oplossing van HBr en $HBrO_3$ was herhaald, bleek de snelheidsconstante van proef tot proef constant en voor ieder vaatje dezelfde te zijn. Ten einde dit vast te stellen, werd de kennis vereischt van de verhoudingen der weerstandscapaciteiten van de gebruikte vaatjes. In verband met de met KCl-oplossingen ondervonden moeilijkheden heb ik deze bepaald met HBr-oplossingen, aangezien kennis van de absolute waarde van de weerstandscapaciteit niet van belang was.

Op deze wijze vond ik, gebruik makende van 5 verschillende vaatjes (A—E), voor de snelheidsconstante, na herleiding van de in B—E gevonden waarden op die van A, met behulp van de verhouding der weerstandscapaciteiten, (deze verhouding moet natuurlijk tot de 3de macht worden verheven, aangezien de reactie quadrimoleculair is) de volgende cijfers:

	A	B	C	D	E
20 XII '21	156.4	155.8	154.7	158.3	155.3
22 XII '21	155.5	154.2	154.2	157.3	154.7
18 I '22	155.6	155.8		158.5	

Ten einde echter van de nog overblijvende verschillen zooveel mogelijk af te zijn, zijn alle metingen bij verschillende temperaturen en drukken in het vaatje A verricht, en wel minstens in duplo, terwijl ter controle daarnaast metingen in B of C zijn uitgevoerd, die dan met A konden worden vergeleken.

Wijze van uitvoering der metingen.

a. Bij gewonen druk. Aangezien de reactievloeistof vooral bij 25° en 39° opgeloste lucht weder afstaat, en deze luchtbelletjes zich gedeeltelijk op de dompel-electrode afzetten en zoodoende een verandering van den weerstand ten gevolge hebben, moesten de oplossingen van HBr (0.05 n.) en $HBrO_3$ (0.0102 n.) eerst van de overmaat lucht bevrijd worden. Hiertoe vulde ik 2 kolven van Jena-glas van 300 cc. met de beide oplossingen tot bijna aan den hals en verwarmde beide, met een gummistop gesloten, kolven in een waterbad tot ± 70° C., onder nu en dan even verwijderen van de stop. De hoeveelheid verdampte vloeistof[1]) is zoo uiterst gering, terwijl na bekoeling onder de stop een luchtverdunde ruimte overblijft, waardoor de oplossingen niet in staat zijn, opnieuw zooveel lucht op te lossen, dat deze tijdens de metingen zich afscheidt. Wenschte men

[1]) Ook HBr of $HBrO_3$ gaan niet merkbaar verloren, zooals blijkt uit de waarde van het geleidingsvermogen voor en na verwarming eener oplossing.

een meting te verrichten, dan werden uit beide kolven 50 cc. gepipetteerd in een bekerglas, even omgeroerd en het reactievaatje door indompeling door D gevuld (zie fig. 1) tot ook A gedeeltelijk vol was. Daarna nam men het vaatje uit de oplossing, sloot de onderste opening met den vinger en vulde van boven verder bij. De dompelelectrode was reeds met de oplossing afgespoeld, de ingeslepen stop ingevet, en deze werd nu op het vaatje gebracht, waarbij men er voor zorgde dat een merkteeken op den hals van het vat en een op de stop met elkaar overeenstemden (aangezien de weerstandscapaciteit een weinig afhankelijk was van de plaatsing der stop op het vat. Het vaatje werd daarna in het bakje E geplaatst en een luchtdichte afsluiting ter hoogte van de insnoering tusschen D en A verkregen met behulp van een laagje ,,Plastix'' (een niet klevende, niet hard wordende boetseerklei).

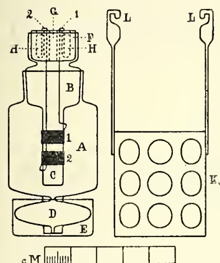


Fig. 1.

Het geheel plaatste men daarna in het koperen mandje K, en hing dit in den thermostaat, gevuld met water, welks temperatuur met behulp van een grooten toluolregulator constant werd gehouden op ± 0.005 C.

b. Bij hoogen druk. Het vullen van A geschiedde op dezelfde wijze; echter vulde men het bakje E ook voor het grootste gedeelte met dezelfde oplossing en bracht hierop, na plaatsen van A, een weinig paraffine olie. Het mandje K werd dan onder aan den bomstop bevestigd [1]).

Behalve bij 39° C. mat ik bij de definitieve proeven ieder uur, in 't geheel 7 maal, het geleidingsvermogen van de oplossing; bij 39° C. ieder half uur, in verband met de zooveel grootere snelheid.

Deze metingen namen zeer weinig tijd in beslag, zoo noodig, bv. voor de eerste aflezing, zocht ik ± 5 minuten voor het juiste tijdstip den dan benoodigden weerstand, zoodat de definitieve meting slechts enkele seconden duurde.

Overigens was gebleken, dat de bij het meten ontwikkelde stroomwarmte zoo gering was, dat deze niet invloed had op het geleidingsvermogen.

Wijze van berekening.

Voor een quadrimoleculaire reactie geldt, indien alle reageerende

---

[1]) Zie voor de methodiek bij snelheidsmetingen onder druk: Cohen en Kaiser, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 338 (1915).

stoffen in aequivalente beginconcentraties aanwezig zijn, de vergelijking:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^4,$$

Waarin a de aanvangsconcentratie, x het omgezette deel op tijd t voorstelt.

Hieruit volgt:

$$k = {}^1/_3 \left\{ \frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3} \right\} \frac{1}{t_n - t_0}.$$

De gemeten geleidingsvermogens zijn evenredig met de concentratie, de gemeten weerstanden dus omgekeerd evenredig daarmede:

$$k^1 = \left(W_t^3 - W_0^3 \right) \frac{1}{t_n - t_0}$$

Voor den hier gevolgden weg ter berekening der snelheidsconstanten moge verwezen worden naar de voorafgaande verhandeling op pag. 1B.

Resultaten der metingen.

De temperatuur, bij welke alle voorloopige experimenten waren verricht, bleek op den normaal thermometer 25.04° C. te zijn. In overeenstemming hiermede zijn de definitieve proeven uitgevoerd bij 25.04, 15.04, 1.04 en 39.04° C.

De gebruikte manometer werd telkens na enkele metingen opnieuw vergeleken met de drukbalans bij 500, 1000 en 1500 atmosferen. De verschillen tusschen nominale en reeële waarden waren slechts gering en vrijwel constant.

De direct uit de proeven afgeleide snelheidsconstanten, dat zijn dus de verschillen van de 3de machten der gemeten weerstanden, berekend op de wijze, zooals nader is toegelicht op pag. 3B moeten nu nog op verschillende wijzen gecorrigeerd worden om vergelijkbare cijfers te geven. Immers het geleidingsvermogen (weerstand) van een oplossing van constante concentratie is afhankelijk van temperatuur en druk, zoodat de bij verschillende temperaturen resp. drukken verkregen constanten, die dus uitgedrukt zijn in waarden van den weerstand, herleid moeten worden, zoo, dat zij in een zekere vaste concentratie-eenheid zijn uitgedrukt.

Als vergelijkingsconcentratie nemen wij die bij 25° C. en 1 atm. gebruikt (0.025 n. HBr en 0.0051 n. $HBrO_3$); eene bij andere temperatuur of druk uit de dan gevonden weerstanden afgeleide constante moet dus vermenigvuldigd worden met de 3de macht van de verhouding van den weerstand van een bepaalde oplossing bij 25° C. en 1 atm., en dien van dezelfde oplossing bij de condities van temp. en druk van de snelheidsmeting.

Aangezien het niet mogelijk is den weerstand van een oplossing, die HBr en $HBrO_3$ beide bevat, bij verschillende temperaturen en drukken te meten, daar de voortgaande reactie de gezochte ver-

TABEL 1.

Geleidingsvermogen van oplossingen van HBr in verschillende concentratie, bij eenige drukken en 25° C.

Druk	oplossing HBr 0.0025 n.	$\left(\frac{\text{weerst. 1 atm.}}{\text{weerst. } x \text{ atm.}}\right)^3$	oplossing HBr 0.0167 n.	$\left(\frac{\text{weerst. 1 atm.}}{\text{weerst. } x \text{ atm.}}\right)^3$	oplossing HBr 0.025 n.	$\left(\frac{\text{weerst. 1 atm.}}{\text{weerst. } x \text{ atm.}}\right)^3$	gemiddelde verhouding
1	106.84		80.49^5		53.96		
500	101.84	1.155	76.80^5	1.151	51.37	1.159	1.155
1000	97.93	1.298	73.79^5	1.298	49.42	1.302	1.299
1500	94.90	1.427	71.45^5	1.430	47.90	1.430	1.429

houding stoort, is deze bepaald voor eenige oplossingen van HBr van verschillende concentratie. Daar HBr en $HBrO_3$ beide sterke electrolyten zijn, komt dit feitelijk hier op neer, dat wij $HBrO_3$ door HBr vervangen en tevens nagaan of een andere HBr concentratie, die dus overeenkomt met het reactie-mengsel, nadat de reactie eenigen tijd geloopen heeft, dezelfde weerstandsverandering ondergaat bij wijziging van druk.

Het bleek, dat deze veranderingen niet afhankelijk zijn van de concentraties binnen de grenzen, die hier een rol spelen, zoodat mag worden aangenomen, dat dezelfde verhoudingen gelden voor de reageerende oplossingen.

Verder moet een correctie worden aangebracht voor de compressibiliteit der oplossingen (eventueel ook voor de uitzetting). Bij 1500 atmosferen is het volume van water ongeveer 6 % kleiner dan bij 1 atmosfeer, zoodat als gevolg hiervan de concentratie 6 % grooter is geworden. Men mag zonder bezwaar de compressibiliteit van de gebruikte, zeer verdunde oplossingen gelijkstellen aan die van water. Voor het volume van water als functie van druk en temperatuur zijn de cijfers van BRIDGMAN[1]) genomen, daarbij het volume van water bij 25° C. en 1 atm. gelijk 1 stellende. Op deze wijze brengt men tevens de zeer geringe correctie voor uitzetting aan. Natuurlijk moeten ook deze verhoudingscijfers tot de 3de macht worden verheven. (Zie Tabel 1 pag. 205).

Uit de Tabel blijkt, dat de weerstandsverhouding binnen de fouten der meting constant is.

Voor de spec. volumina van water is genomen bij 25° C. en

1 atm.	500	1000	1500
1.000	0.9787	0.9607	0.9444.

Voor de reactiesnelheid ten slotte zijn de volgende waarden gevonden. (Zie Tabel 2 pag. 207).

Ter toelichting van Tabel II moge nog het volgende worden opgemerkt. Kolom 2 geeft de berekende waarde der verschillen van de 3de machten der gemeten weerstanden (zie pag. 204). De zoo bv. bij 1500 atm. gevonden waarde 138.3 is niet direct vergelijkbaar met de bij 1 atm. gevonden waarde 195.5, want een oplossing van dezelfde concentratie heeft volgens Tabel 1 bij 1 en bij 1500 atmosferen weerstanden, die zich verhouden als 106.84 : 94.90. Om dus de snelheidsconstanten te betrekken op de concentratie, moet de waarde, bij 1500 atm. gevonden, vermenigvuldigd worden met de 3de macht van deze verhouding (Zie laatste kolom, Tabel 1),

[1]) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences 48. 310 (1912).

TABEL 2.

Invloed van druk op reactiesnelheid bij 25° C.

Druk	Direct bepaalde snelheidsconstante[1]) A	B alle 1 atm.	Na correctie voor het geleidings-vermogen	Na correctie voor compressi-biliteit	Gemiddelde	Invloed druk in °/₀
1	195.5	175.7	195.5	195.5	195.0	—
	194.9	175.6	194.9	194.9		
1500	138.3	175.3	197.0	166.8	166.6	14.6
	138.5	175.2	196.4	166.4		
1000	151.5	—	196.9	174.6	174.9	10.3
	152.0	—	197.6	175.2		
500	170.5	175.2	197.6	184.3	184.4	5.4
	170.0	175.4	197.9	184.6		
1	194.5	175.7	194.5	194.5		

aangezien in een quadrimoleculaire reactie de 3de macht van de concentratie optreedt. Zoo vindt men het cijfer 197.0 der 4de kolom. Verder moet er rekening mede worden gehouden, dat de oplossing bij 1500 atmosferen ongeveer 6°/₀ kleiner volume inneemt, dan bij 1 atmosfeer; de concentratie is dus 1.06 × grooter, hetgeen de snelheidsconstante 1.06^3 × te groot maakt. In kolom 5, Tabel 2 is deze correctie aangebracht.

Uit deze tabel blijkt, dat de invloed van den druk op de reactiesnelheid bij 25° C. gering en *negatief* is. In het door Cohen en Kaiser bestudeerde geval werd bij 500, 1000 en 1500 atmosferen een *positief* effect gevonden van resp. 11.9°/₀, 25.5°/₀ en 37.4°/₀ ten opzichte van den waarde bij gewonen druk.

Aangezien dus druk in het hier bestudeerde geval een aanzienlijk verschil zoowel in teeken als in grootte van het effect vertoont met het geval der verzeeping, mag geconcludeerd worden, dat druk een specifieken invloed op de reactiesnelheid uitoefent, afgezien van effecten van secundairen aard.

Vroeger (pag. 3W) is er op gewezen, dat de reactieconstante af-

[1]) Na het mengen van de zuuroplossingen, vulde ik 2 vaatjes A en B met de reactievloeistof; B uitsluitend ter controle van den gang van zaken, zoodat hier steeds dezelfde waarde moest gevonden worden. Het vaatje B hing in een afzonderlijken thermostaat, eveneens op 25.04° C. geregeld.

hankelijk is van de verdunning. Nu is de concentratieverandering door de compressie bij 1500 atm. nog slechts 6°/₀, zoodat met deze afhankelijkheid niet rekening behoeft te worden gehouden, daar een verdunning van 50°/₀ slechts ruim 7°/₀ versnelling tengevolge heeft. Het zou echter mogelijk zijn, dat in een andere verdunning een afwijkende waarde van den drukcoëfficiënt der snelheidsconstante zou worden gevonden. Om dit na te gaan heb ik bij 1 en 1500 atmosferen ook metingen verricht van oplossingen, die een aanvangsconcentratie bezaten gelijk aan $^2/_3$ van de vroeger gebruikte. (De oplossingen waren niet die, met welke de definitieve metingen zijn verricht).

Uitgaande van een oplossing, verkregen door gelijke volumina 0.05 n. HBr en 0.0102 n. $HBrO_3$ te vermengen, vond ik bij:

1 atm. en 25° C.	206.5	
1500 atm. ,, ,, ,,	175,5	(na aanbrengen van alle correcties).

Voegde ik bij bovengenoemde oplossing nog een gelijk volume water, dan was het resultaat:

1 atm. en 25° C.	192.0
1500 atm. ,, ,, ,,	163.9

De versnelling door verdunning is dus bij 1 atmosfeer $\frac{206.5}{192.0}$,

bij 1500 atm. voor dezelfde twee oplossingen $\frac{175.5}{163.9}$ welke verhoudingen binnen de proeffouten gelijk zijn (1.07^5 en 1.07).

Voor de herleiding van de bij de andere temperaturen gevonden constanten moet ook bekend zijn, hoe de weerstand der gebruikte oplossingen met de temperatuur verandert. De correctie wordt verder geheel op dezelfde wijze toegepast als voor de verandering van den weerstand met den druk.

Bij 15.04° C. zijn snelheidsmetingen verricht bij 1, 490, 990 en 1500 atmosferen. In verband hiermede zijn ook in de volgende tabellen het soort. volume van water en de weerstanden der oplossingen bij die drukken opgenomen.

Voor het soort. volume van water bij deze drukken is genomen:

bij	1	490	990	1500	atmosferen.
	0.9979	0.9793	0.9607	0.9436	

Verder is in een drietal bepalingen de weerstand van een oplossing van HBr 0.0167 n. bij 25° resp. 15° gevonden:

bij	25 C.	80.49^5	80.57	80.45
	15 C.	94.39	94.35^5	94.23^5

TABEL 3.
Weerstand van oplossingen van HBr van verschillende concentratie bij 15° C. en verschillende drukken.

Druk	Oplossing HBr 0.0167 n.	$\left(\frac{\text{weerst. 1 atm.}}{\text{weerst. } x \text{ atm.}}\right)^3$	Druk	Oplossing HBr 0.025 n.	$\left(\frac{\text{weerst. 1 atm.}}{\text{weerst. } x \text{ atm.}}\right)^3$	Gem. verhouding (bij 490 en 990 atm.)
1	94.39		1	63.38[5]		
500	88.99	1.193	490	59.82	1.189	1.189
1000	85.04	1.367	990	57.24	1.357	1.360
1500	82.17	1.515	1500	55.21	1.512	1.513

Na het aanbrengen dezer correcties zijn tevens de waarden bij 490 en 990 atm. bepaald, tot die geldend voor 500 en 1000 atm. herleid.

TABEL 4.
Invloed van druk op reactiesnelheid bij 15° C.

Druk	Direct bepaalde snelheids-constante	Na correctie voor het geleidings-vermogen bij verschillende drukken	Na correctie voor compressi-biliteit en inkrimping	Na correctie voor het geleidings-vermogen bij ver-schillende tempe-raturen en afwijking druk	Gemid-delde	Invloed druk in %
1	136.0	136.0	135.2	84.1	83.9	
	135.5	135.5	134.7	83.8		
1500	90.8[6]	137.6	114.6	71.3	71.3	15.0
	90.9[4]	137.7	114.7	71.3		
990	100.3	136.5	120.0	74.5	74.6	11.1
	100.7	136.9	120.3	74.7		
490	115.9	137.6	128.1	79.2	79.4	5.3
	115.3	137.0	127.6	79.6		
1	135.7	135.7	134.9	83.9		

Bij 1° en 39° C. zijn alleen snelheidsmetingen verricht bij 1 en bij 1500 atmosferen, in verband met den geringen drukinvloed. Bij 39° C. zijn de metingen, in verband met de groote snelheid met een tusschenruimte van een half uur (in plaats van een uur) verricht.

Voor de specifieke volumina van water is genomen:

bij 1° C. 0.9917 (1 atm.) en 0.8271 (1500 atm.)
39° C. 1.0044 („ „) en 0.9514 („ „).

Tabel 5 geeft den weerstand van een oplossing van HBr 00167 n. als functie van temperatuur en druk.

TABEL 5.

Weerstand van een oplossing van HBr 0.0167 n. bij 1° en 39° en 1 en 1500 atm.

Temp.	Druk	Weerstand der gebruikte oplossingen			
1°	1	124.89	124.79	125.16^{5}	124.96^{5}
1°	1500	103.92	103.86	104.10	104.00
1°	1	125.01	124.79	124.86	
25°	1	80.62	80.40	80.45	
39°	1	67.20	67.17		
39°	1500	60.75	60.77		
39°	1	67.20	67.17		
25°	1	80.33	80.32		

TABEL 6.

Invloed van druk op de reactie-snelheid bij 1° en 39° C.

Temp.	Druk	Direct bepaalde snelheids-constante	Na correctie voor het geleidings-vermogen bij verschillende drukken	Na correctie voor compressi-biliteit en inkrimping	Na correctie voor het geleidingsver-mogen bij verschillende temperaturen	Gemid-delde	Invloed druk in %
1°	1	96.5^{8}	96.5^{8}	95.7^{8}	25.6^{4}	25.6^{0}	
	1	96.3^{3}	96.3^{3}	95.5^{3}	25.5^{7}		
	1500	55.6^{8}	96.6^{6}	79.9^{5}	21.4^{0}		
	1500	55.0^{0}	95.4^{8}	78.9^{7}	21.1^{4}	21.2^{6}	16.9
	1500	55.2^{6}	95.9^{3}	79.3^{4}	21.2^{4}		
39°	1	367.9	367.9	372.8	637.1		
	1	364.8	364.8	369.6	631.6	634.6	
	1	366.8	366.8	371.7	635.2		
	1500	268.6	363.1	312.6	534.2		
	1500	269.0	363.7	313.1	535.1	535.8	15.6
	1500	270.6	365.8	314.9	538.1		

In verband met de ervaringen bij 25° C. en 15° C. over de onafhankelijkheid van de weerstandsverhoudingen van de concentratie, is hier de verhouding bepaald voor een aantal oplossingen van ongeveer gelijke concentratie, verkregen door een HBr oplossing 0.05 n. zonder bijzondere voorzorgen met het dubbele volume water te verdunnen.

Bij de vier onderzochte temperaturen (1—39°) blijkt dus de invloed van den druk op de reactiesnelheid tusschen 1 en 1500 atm. nagenoeg constant te zijn.

De temperatuurcoëfficiënt is in het interval 1°—39° vrijwel constant en is ongeveer 2.33 per 10°.

In een volgende mededeeling hoop ik op deze resultaten terug te komen, in verband met de beschouwingen van PERRIN e.a. over reactiesnelheid en straling.

Tabel 7 geeft een overzicht van de bij verschillende temperaturen en drukken bepaalde snelheidsconstanten en de procentueele verandering met den druk bij de verschillende temperaturen.

TABEL 7.

Gecorrigeerde snelheidsconstanten bij verschillende temperaturen en drukken. (Gemiddelden).

Temperatuur	Druk	Snelheids-constante	Invloed van den druk in % van de waarde bij 1 atm.
1°	1	25.6°	—
1°	1500	21.2⁶	16.9
15°	1	83.9	—
15°	500	79.4	5 3
15°	1000	74.6	11.1
15°	1500	71.3	15.0
25°	1	195.0	—
25°	500	184.4	5.4
25°	1000	174.9	10.3
25°	1500	166.6	14.6
39	1	634.6	—
39	1500	538.8	15.6

SAMENVATTING.

De drukcoëfficiënt der reactiesnelheid is bepaald voor de reactie: $5\,HBr + HBrO_3 = 3\,Br_2 + 2\,H_2O$ tusschen 1° en 39° C.

De drukcoëfficiënt is in dit interval onafhankelijk van de temperatuur en bedraagt gemiddeld 15.4 % van de waarde bij 1 atmosfeer voor 1500 atmosferen.

In tegenstelling met den invloed van druk op de verzeepingssnelheid, welke reactie onder vrijwel gelijke omstandigheden van medium en ionenconcentraties verloopt, is hier het effect van den druk negatief en veel geringer. Hieruit mag men concludeeren, dat druk een specifieken invloed op de reactiesnelheid oefent en deze niet alleen secundair wijzigt door verandering der uiterlijke omstandigheden van de reacties.

Utrecht, Mei 1922. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Geologie. — L. Rutten: *„Cuba, de Antillen en de Zuidelijke Molukken."*

In 1865 trachtte E. Suess aan te geven, hoe de geologische samenhang tusschen Noord- en Zuid-Amerika is [1]). Hij steunde daarbij op de toen ter tijde nog schaarsche geologische literatuur over de grensgebieden, en sloot zich gedeeltelijk aan bij de opvattingen van enkele oudere onderzoekers. Hij merkte op, dat de gebergteketens van het Westelijke Noord Amerika niet direct in die van Westelijk Zuid Amerika overgaan, maar dat in Zuidelijk Mexico en in Guatemala eene ombuiging der kustketens plaats heeft, die daar in dwarse richting en in verschillende ketens vertakt, het smalle Centraal Amerika doorkruisen, om zich in de Groote Antillen voort te zetten. Langs den geheelen Antillenboog meende Suess de sporen van een belangrijk plooiingsgebergte te kunnen ontdekken, dat zich vervolgens langs de Noordkust van Zuid Amerika zou voortzetten, om eerst op de grens van Venezuela en Columbia in de Andes over te gaan. De Andes van Zuid Amerika zouden dus wel is waar de voortzetting van de gebergten van Westelijk Noord Amerika zijn, maar hunne verbinding zou in een langen boog via de Antillen gezocht moeten worden.

In het Antillengebied zelf onderscheidde Suess drie zones: een binnenzone van kleine eilanden, die alle uit jongvulcanische gesteenten met zeer jonge kustkalksteenen en verwante vormingen bestaan en die zich van Grenada tot Saba uitstrekken; een middenzone, waarin herhaaldelijk oudere, geplooide gesteenten aan den dag komen, die de eigenlijke Antillen-Cordillere opbouwen en die zich van Trinidad over Barbados naar Haiti uitstrekt, om zich daar minstens in twee ketens te vertakken, waarvan de zuidelijkste over Jamaica naar Honduras loopt, terwijl de noordelijkste zich over Cuba naar Yucatan uitstrekt; ten laatste een buitenste zone, die van Barbuda over de Bahamas en Florida naar Yucatan verloopt en die de rest van het ongeplooide en verbroken voorland der Antillencordillere zou zijn.

Reeds Suess had gewezen op de treffende analogie, die tusschen

[1]) E. Suess, Das Antlitz der Erde. I. 1885.

den Antillenboog en den boog der Zuidelijke Molukken bestaat, en deze analogie werd enkele jaren later verder vervolgd door WICHMANN [1]) en MARTIN [2]). Ook in de Zuidelijke Molukken kennen we eenen binnenboog van vulcanische eilanden, eenen intermediairen boog, die uit de resten van een plooiingsgebergte bestaat, terwijl verder oostwaarts de resten van het weinig gestoorde voorland gevonden worden.

Op vele punten heeft de hypothese van SUESS steun verkregen door latere onderzoekingen. K. SAPPER [3]) heeft aangetoond, dat de eigenaardige ombuiging en vertakking der geologische hoofdlijnen in Noordelijk Midden Amerika, wier bestaan door SUESS slechts min of meer vermoed werd, inderdaad kan aangetoond worden.

W. SIEVERS [4]) heeft het waarschijnlijk gemaakt, dat de oostelijke cordilleren van Columbia zich in het Noorden in verschillende takken splitsen en vervolgens noordoostwaarts en oostwaarts ombuigen, waarna zij met vrij groote duidelijkheid tot Trinidad kunnen vervolgd worden. LACROIX [5]) vond in jongvulcanische gesteenten van Martinique insluitsels van glimmerschist en toonde daarmee aan, dat in den ondergrond van dit eiland nog oude, metamorphe sedimenten moeten bestaan. HÖGBOM heeft op de merkwaardige analogie gewezen [6]), die tusschen de eruptiefgesteenten van de Virginische Eilanden en die van de Andes van Zuid Amerika bestaat. In collecties van den apotheker RICHARD LUDWIG heeft W. SIEVERS een jong eruptiefgesteente van Alta Vela, een klein eilandje bezuiden Haiti gevonden en de mogelijkheid aangeduid, dat dit eilandje de voortzetting van den vulcanischen binnenboog der Kleine Antillen zou zijn [7]). Eindelijk heeft W. BERGT [8]), die de zooeven vermelde verzamelingen petrographisch bewerkte, het voorkomen van oude schisten op Haiti aangetoond. Ten laatste ontdekte DE LA TORRE [9]) in West Cuba eene fauna van Malm-ammonieten en kon M. SANCHEZ ROIG aantoonen [10]), dat deze fauna groote overeenkomst bezit met de jurassische fauna

---

[1]) C. E. A. WICHMANN, Samml. Geol Reichsmus. II, 1887, p. 198 e.v.

[2]) K. MARTIN, Tijdschr. Kon. Ned. Aardr. Gen. VII, 1890, p. 260 e.v.

[3]) K. SAPPER, Peterm. Geogr. Mitt. Erg. Hefte 127, 1899, 151, 1905; Report 8th Int. Geogr. Congr., held in the Un. States, 1904.

[4]) W. SIEVERS, Peterm. Geogr. Mitt. 1896, p. 125—129.

[5]) A. LACROIX, La Montagne Pelée et ses éruptions, 1904.

[6]) A. HÖGBOM, Bull. Geol. Inst. Upsala, VI, 1905

[7]) W. SIEVERS, Zeitschr. Ges. für Erdkunde Berlin, 33, 1898.

[8]) W. BERGT, Abhandl. Gesellschaft Isis. Dresden. 1897, p. 61—64.

[9]) C. DE LA TORRE, C.R. Congrès Intern. Géol. XI, Stockholm, 1910, p. 1021—1022.

[10]) M. SANCHEZ—ROIG, Boletin especial de la Secretaría de agricultura, comercio y trabajo, Habana, 1920.

van San Pedro del Gallo in Mexico, die door BURCKHARDT op zoo voorbeeldige wijze is bewerkt [1]).

Aan den anderen kant heeft de theorie van SUESS in Amerika geen algemeenen bijval mogen vinden en hebben de onderzoekingen van Amerikanen eerder tot afwijkingen van SUESS' opvattingen geleid dan dat zij tot staving zijner prophetische constructies hadden kunnen dienen. Zoo is J. W. SPENCER [2]), hoofdzakelijk op grond van bestudeering van zeekaarten en daaraan vastgeknoopte, zeer speculatieve, morphologische beschouwingen, tot de conclusie gekomen, dat niet de Antillen de resten eener oude cordillere zouden zijn, maar dat het geheele gebied van Caribische zee, Antillen en Golf van Mexico een oud continentaal gebied zou zijn, dat sedert het mioceen de meest avontuurlijke schommelingen, wier amplitude op vele duizenden meters wordt aangegeven, zou uitgevoerd hebben. Aan den anderen kant is R. T. HILL [3]), die vele Antillen-eilanden bezocht, er uitermate afkeerig van, om in de allermeeste dezer eilanden iets anders dan echt oceanische vormingen te zien en loochent hij den samenhang tusschen de noordelijke Antillen en Barbados-Trinidad, welke laatste tot het Zuid-Amerikaansche continent zouden behooren. Zijn tegenzin tegen het aannemen van oud-sedimentaire kernen in de Antillen beoosten West-Cuba gaat zoo ver, dat hij zelfs de resultaten van BERGT (l. c.), die op grond van nuchter petrographisch werk het voorkomen van oude schisten in Haiti had vastgesteld, betwijfelt.

Ook de jarenlange onderzoekingen van T. W. VAUGHAN [4]), die in nieuweren tijd zooveel heeft bijgedragen tot de vermeerdering der geologische kennis van Midden Amerika, hebben nergens verder gebouwd op de ideeën van SUESS, die, gelijk we zagen, door menig Europeesch onderzoeker zoo vruchtbaar ontwikkeld werden.

In het bijzonder leek het eiland Cuba, waar sedert den Spaansch-Amerikaanschen oorlog een aantal Amerikaansche onderzoekers gewerkt hebben, menig kenmerk te bezitten, dat in de rij van ken-

---

[1]) C. BURCKHARDT, Bolet. Instit. Geologico Mexico, 29, 1912.

[2]) J. W. SPENCER, Geol. Magazine (4), I, 1894, p. 448—451; Bull. Geol. Soc. America VI, 1895, p. 103—140; Transactions Canad. Instit., V, 1898, p. 359—368, en vele andere publicaties.

[3]) R. T. HILL, Bull. Museum. Comp. Zoology, Harvard Coll., 34, 1899, p. 225 e.v.; Bull. Geol Soc. America, XVI, 1905, p. 243—288, en andere publicaties.

[4]) T. WAYLAND VAUGHAN, Bulletin U.S. National Museum, Washington, 103 1919; Contributions to the geology and paleontology of the West Indies, publ. by the Carnegie Inst. of Washington, 1919, waar oudere publicaties in extenso worden geciteerd.

merken der overige Antillen paste. Reeds de Spaansche mijningenieur SALTERAIN had eene groep van sterk geplooide gesteenten uit de omgeving van Habana, waarin nooit fossielen aangetroffen waren, voor Krijt aangezien [1]), en de latere Amerikaansche onderzoekers hadden zich óf bij deze opvatting aangesloten [2]) óf ze maar zeer voorwaardelijk weersproken. [3]). Nu wijkt echter de petrographische habitus dezer voor krijt gehouden formatie, die uit witte kalksteenen, uit weeke, witte mergels en uit rulle kalkzandsteenen bestaat, sterk af van alle krijtgesteenten, die we uit de overige Antillen, uit Centraal Amerika en uit noordelijk Zuid-Amerika kennen, zoodat Cuba in dit opzicht een geïsoleerd standpunt leek in te nemen. Een tweede eigenaardigheid van Cuba zou zijn, dat het tertiair er over het algemeen zeer weinig dik en slechts zwak geplooid zou zijn: HILL [4]) zegt, dat het tertiair slechts een dun vernisje over de oudere formaties vormt, dat het hoogstens 1000 voet dik is, en HAYES-VAUGHAN-SPENCER teekenen in hun profielen door het eiland overal eene uiterst zwak geplooide tertiaire formatie [5]). Is dit juist, dan wijkt Cuba ten sterkste af van vele andere Antillen, want zoowel op Haiti [6]), Babados als Trinidad [7]) vinden we zeer dikke en sterk geplooide tertiaire afzettingen, zooals we dat in een jong ketengebergte — waarvoor SUESS de Antillen aanziet — mogen verwachten.

Een verblijf op Cuba in de maanden Maart en Augustus van het vorige jaar stelde me in staat, deze schijnbare tegenstrijdigheid op te lossen en nog eenige treffende analogieën tusschen Cuba en de overige Antillen te vinden.

In de eerste plaats werden de zoogenaamd cretaceische afzettingen

---

1) P. SALTERAIN, Boletin Mapa geologico de España, VII, 1880.

2) R. T. HILL, Amer. Journal of Science, (3), 48, 1894, p. 196—212. Bull. Mus. Compar. Zoology Harvard Univ. Geol. Series II, 1895, p. 243—288; B. WILLIS, Index to the stratigraphy of North America, U.S. Geol. Survey, Profess. Papers, 71, 1912.

3) C. W. HAYES, T. W. VAUGHAN and A. C. SPENCER, Geology of Cuba, 1901. (Opnieuw gedrukt in 1918 als uitgave van de Dirección de Montes y Minas te Habana).

4) R. T. HILL, l.c.

5) C. W. HAYES, T. W. VAUGHAN and A. C. SPENCER, l.c.

6) L. TIPPENHAUER, Peterm. Geogr. Mitteilungen, 1899, p. 25—29, 153—155, 201—204; 1901, p. 121—127, 169—178, 193—199; 1909, p. 49—57. W. F. JONES, Journal of Geology, 26, 1918, p. 728—758.

7) I. B. HARRISON and A. J. JUKES BROWN, The geology of Barbados, 1890, en andere publicaties. G. WALL and J. SAWKINS, Report on the geology of Trinidad, Memoirs Geol. Survey, London, 1860.

in de naaste omgeving van Habana onderzocht, die in talrijke ontsluitingen aan wegen en spoorweginsnijdingen in en nabij de hoofdstad bestudeerd kunnen worden. Zij bestaan uit witte, zachte, soms knollige, fijnkorrelige mergels, uit lichtgekleurde, jong uitziende, organogene kalksteenen, die soms zeer zuiver zijn, meest echter wat vulkanisch tufmateriaal bevatten, uit echte submarine tuffen, terwijl ten laatste soms eigenaardige, fijnkorrelige kalksteenbreccïën in de formatie voorkomen. Op talrijke plaatsen werden in de kalksteenen en in de submarine tuffen microorganismen gevonden, die in dunne slijpplaatjes gedetermineerd konden worden. Het bleek nu, dat naast een aantal — voor den ouderdom der formatie — onbelangrijke Foraminiferen en naast Lithothamniën op verschillende plaatsen kleine Nummulina's en Orthophragminen, op andere plaatsen Nummulina en Lepidocyclina voorkomen. Zoo werden in verschillende tuffige kalksteenen tusschen Ardai en Arroyo Naranjo in tuffige kalksteenen kleine Nummulieten en Orthophragminen aangetroffen, terwijl in kalken zuidoostelijk van Regla, zuidelijk van de baai van Habana, en noordelijk van Guanabacoa naast Nummulieten kleine Lepidocyclinen werden gevonden, welke eveneens in de spoorweginsnijding noordoostelijk van Palatino voorkomen (zie voor de vindplaatsen het bijgaande kaartje). Deze „Oudere Habanaformatie" is zeer sterk geplooid met overwegende west-oostelijke strekking, en snel wisselende, sterke hellingen, zoodat over de dikte van het geheele complex van lagen, dat ook slechts zelden in goed dóórloopende profielen is ontsloten, geen beslist oordeel kan gevormd worden. Het is echter zeker, dat de dikte vrij belangrijk moet zijn. Het is duidelijk, dat deze — Nummulieten en Orbitoiden bevattende — formatie, die in navolging van SALTERAIN (l. c.) algemeen voor krijt gehouden werd, beslist jonger moet zijn, en dat zij niets anders is dan het goed ontwikkelde en sterk geplooïde eogeen, dat we met dezelfde tectonische en voor een deel ook met dezelfde petrographische kenmerken van zoovele plaatsen uit de Antillen kennen. Het voorkomen van Orthophragmina wijst erop, dat een deel dezer sterk geplooide formatie zeker eoceen is. We zullen trachten, na te gaan, of ook jongere deelen van het tertiair in dit complex vertegenwoordigd zijn.

Waren de fossielen, welke in de „Oudere Habanaformatie" voorkomen, in Europa of Azië gevonden, zoo zoude er niet de minste twijfel bestaan, dat ook nog oligocene en wellicht zelfs oudmiocene gesteenten in dit complex aanwezig zijn: immers zijn Lepidocyclinen zoowel in Europa als in Azië kenmerkend voor het oligoceen en het oudere mioceen (Stampien tot Burdigalien). In Amerika heeft men echter ook Lepidocyclinen in beslist eocene afzettingen aange-

troffen [1]), zoodat op zich zelf hun voorkomen bij Habana niets bewijst. Nu zijn echter de Amerikaansche soorten, die in beslist eocene gesteenten (zuidoostelijk deel der Vereenigde Staten) voorkomen, op één na (L. floridana Cushman met een diameter van 4—8 mm.) alle groote species. Op San Bartholomew (L. antillea Cushman met 5 mm.) en in de kanaalzone van Panama (L. Macdonaldi met 5—7 mm.) komen wel is waar eenige kleinere soorten in gesteenten, die voor eoceen gehouden worden, voor, maar de ouderdom dezer afzettingen staat niet zoo goed vast als die van de formaties uit het Zuidoosten der Vereenigde Staten. In de boven beschreven gesteenten uit de omgeving van Habana ontbreken nu groote Lepidocyclinen ten eenenmale en komen slechts dwergvormen voor, die — blijkens de ervaring, in Azië en Europa opgedaan — voor de jongere formaties min of meer kenmerkend zijn, zoodat het waarschijnlijk is, dat een deel der „Oudere Habanaformatie" nog tot het Oligoceen behoort. Er is nog iets anders. In de stad Habana en westelijk daarvan wordt de Oudere Habanaformatie bedekt door gesteenten, die petrographisch geheel denzelfden habitus hebben, maar die veel minder gestoord zijn. Deze gesteenten der „Jongere Habanaformatie" (organogene kalksteenen, witte en gele mergels, submarine tuffen) vormen n.l. eene monoclinale wier kern nog sterke hellingen — tot 40° en meer — vertoont, wier jongere deelen echter steeds vlakker liggen, en die in haar geheel zeewaarts helt. In de voorstad Vedado worden de mergels dezer formatie door eveneens zeewaarts hellende koraalkalksteenen bedekt. De gesteenten dezer „Jongere Habanaformatie", die in de mergelgroeven van Puentes Grandes en van Cienaga en aan het Castillo del Principe voortreffelijk ontsloten zijn, liggen — blijkens het bijgaande kaartje — discordant op de gesteenten der „Oudere Habanaformatie": terwijl de strekking der oudere gesteenten O.—W. is, is die van de jongere ongeveer N.O. tot N.N.O. Uit het feit echter, dat in de diepere deelen der jongere formatie de helling der lagen zeer groot wordt en uit de merkwaardige petrographische overeenstemming tusschen de beide formaties schijnt te blijken, dat de stratigraphische gaping tusschen de beide formaties slechts zeer gering is: ja, het is zelfs waarschijnlijk, dat de discordantie slechts eene „tectonische" is, tijdens de plooiing ontstaan en dat de beide formaties vrijwel zonder stratigraphische onderbreking op elkaar volgen.

In de mergelgroeven van Cienaga heeft nu M. SANCHEZ ROIG [2])

---

[1]) J. CUSHMANN, U. S. Geological Survey, Professional Paper, 125 D, 1920.
T. W. VAUGHAN, Proceedings First Pan Pacific Conference, Honolulu, 1921, p. 754—755.

[2]) M. SANCHEZ ROIG, Boletin de Minas, Habana, N°. 6, 1920.

sedert verschillende jaren fossielen verzameld, en wel zijn het vooral tanden van Selachii, die hier aangetroffen zijn, en die op den mioceenen ouderdom dezer lagen wijzen, terwijl de meer zeewaarts gelegen kalksteenen van Vedado zelfs tot het Plioceen behooren.

In verband met het bovenstaande zal men zeker mogen aannemen, dat de gesteenten der „Oudere Habanaformatie" voor een deel tot het eoceen, voor een deel tot het oligoceen behooren, dat de tertiaire bergvormende bewegingen in dit deel van Cuba op het einde van het Oligoceen begonnen zijn, en dat zij tot in het Plioceen hebben voortgeduurd.

Terwijl dus in het Noorden de lagen der „Oudere Habanaformatie" discordant bedekt worden door miopliocene gesteenten, die nog een deel der gebergtevormende bewegingen hebben meegemaakt, liggen in het Zuiden, bij Arroyo Narranjo op de „Oudere Habanaformatie" kalksteenen, die volmaakt horizontaal zijn, en die men ver zuidwaarts tot bij Guira, steeds met horizontale ligging, vervolgen kan. Bij Arroyo Narranjo dragen deze kalksteenen, die in hunnen habitus sterk afwijken van de gesteenten uit de „Oudere Habanaformatie" het karakter van kustkalksteenen; verder zuidwaarts komen ook Globigerinenkalksteenen voor. Het spreekt van zelf, dat deze kalksteenen, die de laatste bergvormende bewegingen niet meer hebben meegemaakt, jonger moeten zijn dan de miopliocene gesteenten der „Jongere Habanaformatie", dat zij dus Jongste Plioceen of Plistoceen moeten zijn. Deze kalksteenen, die volgens de Geologische Overzichtskaart van Noord-Amerika[1]) nog Oud Tertiair zouden zijn, zijn aanleiding geweest voor het voet vatten der opvatting, dat het Tertiair op Cuba slechts zwak geplooid zou zijn, en dat het Tertiair slechts een dun vernisje over de oudere formaties zou vormen.

Daarmede zijn de schijnbare tegenstellingen tusschen Cuba en de overige Antillen weggenomen, en het eiland past weer in eene homogeen ontwikkelde Antillencordillere.

Bij eene excursie naar San Diego de los Baños, ongeveer 100 K.M. bewesten de hoofdstad, bleek mij, dat ook hier een goed ontwikkelde en sterk geplooide eogene formatie voorkomt: direct benoorden het plaatsje rijzen mesozoische kalksteenen omhoog, maar verder zuidwaarts vindt men overal sterk geplooide, ongeveer O.-W. gestrekte gesteenten — en wel vooral submarine tuffen — ontsloten, die hier Lithothamniën, Nummulieten en Orthophragminen bevatten. Ook Globigerinenmergels komen voor.

De Petrographische samenstelling van het Tertiair op Cuba is

---

[1]) B. Willis, l.c.

nog in meer dan één opzicht belangwekkend. In de eerste plaats komen er zoowel in de Oudere als in de Jongere Habanaformatie kalksteenen voor, die — bij miscroscopisch onderzoek — blijken veel jongvulcanisch materiaal te bevatten, ja, vaak in echte, kalkarme, submarine vulcanische tuffen overgaan. Zeer scherphoekig begrensde splinters van plagioklaas en kwarts komen talrijk voor. Daarnaast treden talrijke korrels eener substantie op, waarin plagioklaasmikroliethen, ertskorreltjes en glas voorkomen, en die als grondmassafragmentjes van een andesitisch of dacitisch gesteente moeten beschouwd worden. Dergelijke eogene, submarine tuffen werden eveneens in het Tertiair van San Diego aangetroffen, terwijl bovendien veel vulcanisch materiaal voorkomt in miopliocene afzettingen eener ondiepe zee (coralligene kalksteenen, mergels, kalkzandsteenen en fijnkorrelige conglomeraten), die in de Yumuríkloof bij Matanzas, ongeveer 75 K.M. beoosten Habana, voortreffelijk ontsloten zijn. Daarentegen schijnt vulcanisch materiaal ten eenenmale te ontbreken in de zeer jonge, horizontaal liggende kalksteenen, die bij Arroyo Naranjo, Rincón, San Antonio de los Baños en Guira werden aangetroffen. In een van de jongste deelen van het Yumuríkloof-profiel waren veldspaten zoo talrijk, dat ze, in het gepoederde gesteente, gemakkelijk onderzocht konden worden. Alle splinters, die onderzocht werden, hadden een hoogeren brekingsindex dan canadabalsem, zoodat orthoklaas en albiet geheel ontbreken. Van 20 onderzochte splinters hadden 13 een hoogeren, 7 een gelijken of lageren brekingsindex dan eugenol (1 . 546); de laatste behooren dus tot oligoklaas. Zoo goed als alle splinters hebben een lageren brekingsindex dan nitrobenzol (1,556), zoodat er onder de groote veldspaatsplinters, die natuurlijk fragmenten van phenocristen uit het dacitisch-andesitische gesteente zijn, waarvan ook de grondmassa afkomstig is, geen basischere plagioklazen dan andesien voorkomen [1]). Het effusiefgesteente, dat het materiaal voor de submarine tuffen heeft geleverd, moet dus een zeer zure, kali-arme daciet geweest zijn, een gesteente dus, dat geheel in het type der „Pacifische Gesteenten" past.

Het verdient vermelding, dat de fragmenten van grondmassa, die in de tuffen voorkomen, vaak een diameter van meer dan 1 mm. hebben. Het zou natuurlijk mogelijk zijn, dat dergelijk vulcanisch materiaal tijdens eene eruptie van vrij vèr afgelegen vulcanen Cuba

---

[1]) De brekingsindices van de vloeistoffen, die in het geologisch instituut te Utrecht gebruikt worden voor de bepaling van brekingsindices van mineralen, werden nog kortgeleden door Prof. Schoorl welwillend gecontroleerd.

had kunnen bereiken, indien tijdens de eruptie juist een heftige storm in de richting van het eiland had gewaaid, maar de grofheid der fragmentjes en de zeer groote frequentie van vulcanisch materiaal in formaties, die van het eoceen tot het plioceen reiken, op plaatsen, die bijna 200 KM. uit elkaar liggen, duiden aan, dat dit materiaal niet onder „singuliere" omstandigheden van zeer ver verwijderde vulcaan-centra is komen „aanwaaien". Deze, stratigraphisch en geographisch zoo sterk verspreide submarine vulcanische tuffen bewijzen, dat tijden het Tertiair de vulcanische werkzaamheid in het Antillengebied zich nog veel verder westwaarts uitstrekte dan tegenwoordig en dat eerst op het einde van het Tertiair de vulcanische werkzaamheid tot rust kwam. Ook deze vondst draagt ertoe bij, om de geologische homogeniteit van den Antillenboog te verhoogen.

Het is wel merkwaardig, dat we tegenwoordig niet de minste resten meer vinden van de vulcanen, die nog in de laatste helft van het Tertiair in de buurt van West Cuba moeten bestaan hebben, en dit is een aanwijzing ervoor, dat Cuba al sedert het Tertiair een zeer bewogen gebied is geweest, waar de denudatie snel vernielde, wat door vulcanische en orogenetische processen werd opgebouwd. We zullen zoo straks zien, dat andere feiten deze opvatting steunen.

In de buurt van Habana is sedert lang (Salterain l. c. e. a.) een diepverweerd serpentijnmassief bekend (zie schetskaartje). Hierin werden nu op twee punten — zuidelijk van Guanabacoa en direct zuidelijk van de baai van Habana — kwartsamphibooldiorieten aangetroffen, die gangvormig in de serpentijn voorkomen. Deze vrij zure plagioklaasgesteenten wekten natuurlijk onmiddellijk herinneringen op aan de korrelig kristallijne gesteenten van „Pacifisch type", die Högbom (l. c.) van de Virginische eilanden heeft beschreven. De veldspaten van dezen kwartsamphibooldioriet hadden alle een hoogeren brekingsindex dan canadabalsem, maar de brekingsindex van de meesten was lager dan die van kwarts, waaraan zij in de dunne slijpplaatjes vaak grenzen. Ze behooren dus tot de zure deelen der plagioklaasreeks. Inderdaad doet dit gesteente door zijn armoede aan kalium en zijn betrekkelijken rijkdom aan kiezelzuur (veel kwarts en zure plagioklazen) sterk denken aan vele „Andengesteenten". Ook door het voorkomen van dieptegesteenten van dit type sluit Cuba zich dus eenerzijds aan het Amerikaansche vasteland, anderzijds aan de Virginische eilanden aan.

Leest men de Antillenliteratuur na, dan krijgt men den indruk, dat er nóg een punt is, waarin er incongruentie tusschen Cuba en een deel der andere Antillen bestaat. Reeds lang zijn er van Bar-

bados (HARRISON and JUKES BROWN, l. c.) jonge Radiolariën-houdende afzettingen bekend, die door velen als echte diepzeeafzettingen worden beschouwd. Ook uit Oost Cuba, van Baracoa heeft R. T. HILL (l. c.) tertiaire Radiolaria-afzettingen beschreven. Terwijl echter op Barbados de Radiolaria-afzettingen het oudere tertiair — dat daar als een bijlandsche formatie ontwikkeld is — discordant bedekken, en zelf alleen nog maar breukbewegingen en geen plooiingen meer hebben meegemaakt, liggen de Radiolaria-afzettingen van Baracoa steil opgericht, zoodat er eene stratigraphische incongruentie tusschen deze afzettingen op de beide eilanden leek te bestaan. In de buurt van Habana trof ik nu Radiolaria-houdende gesteenten in twee niveaux van het tertiair aan. In de eerste plaats komen in de „Oudere Habana-formatie" bij Cerro witte mergels voor, die 75° naar het Z. hellen en die geheel opgevuld zijn met Radiolaria, die voor het grootste deel tot de Spumellaria, voor een klein deel echter ook tot de Nasselaria behooren (fig. 1). Bovendien komen echter in het jongste deel der „Jongere Habanaformatie", o. a. in de mergelgroeven van La Cienaga witte Globigerinenmergels voor, die een niet onbelangrijk gehalte aan Radiolaria bevatten. Het is nu zeer goed mogelijk, dat de Radiolariënmergels van Cerro het aequivalent zijn van die van Baracoa in Oost Cuba, terwijl de Radiolariënhoudende Globigerinenmergels van La Cienaga stratigraphisch meer vergelijkbaar zouden zijn met de afzettingen op Barbados. Ook de in dit opzicht schijnbaar bestaande tegenstelling tusschen Cuba en enkele andere Antilleneilanden zou aldus hare oplossing gevonden hebben.

Ook in oudere formaties van Cuba zullen wij aanwijzingen voor de homogeniteit van den Antillenboog kunnen vinden. Uit het allerwestelijkste deel van Cuba is in de laatste jaren, gelijk reeds vermeld werd, eene vindplaats van Malm-ammonieten bij Viñales bekend geworden. Op deze boven jurassische lagen, die met vrij geringe helling naar het Noorden wegduiken, rusten nu dikke, oud uitziende, grijze kalksteenen met tusschenlagen van zandsteenen, die dus waarschijnlijk van cretaceischen ouderdom zijn. Op één plaats vond ik in deze kalksteenen kleine nesten van rooden hoornsteen, en bij microscopisch onderzoek bleek deze roode hoornsteen eene echte Radiolariet te zijn, sprekend gelijkend op de Radiolarieten, die in de mesozoische gesteenten der zuidelijke Molukkencordillere eene zoo groote verspreiding hebben (fig. 2). Het geologisch instituut te Utrecht bezit eene collectie gesteenten van de eilanden Curaçao, Bonaire en Aruba, bijeengebracht door Dr. I. BOLDINGH. Zonder moeite gelukte het, onder de gesteenten van Bonaire en Curaçao het voorkomen van — waarschijnlijk mesozoische — Radiolarieten vast te stellen, die

de grootste gelijkenis met die van Cuba vertoonen.[1]) Er is echter meer. In de koraalkalksteenen van de Yumurí-kloof bij Matanzas werd grof klastisch materiaal gevonden: rolsteentjes tot 7 mm. middellijn. Van deze werden er vier geslepen, en twee hiervan bleken typische roode radiolarieten te zijn, gelijk aan die, welke benoorden Viñales werden gevonden, terwijl tegenwoordig mesozoische sedimenten in dit deel van het eiland niet meer voorkomen.

Aan de uiteinden van het Antillengebied: in het westelijkste Cuba en op Bonaire en Curaçao treffen we dus een zoo eigenaardig sediment als de mesozoische, roode radiolarieten aan, en dit kan er zeker weer toe bijdragen, het geheele Antillengebied als een samenhangend geheel te beschouwen, waarvan de onderdeelen, hoe verschillend zij er ook tegenwoordig mogen uitzien, toch vele gemeenzame trekken vertoonen, die op een analoge geologische geschiedenis wijzen.

Uit het voorkomen van veel vulcanisch materiaal in het geheele tertiair van Cuba, terwijl er nu nergens in de buurt meer vulcanen voorkomen, kon de conclusie getrokken worden, dat de jongste geologische geschiedenis van het eiland zeer bewogen moet zijn geweest, en een dergelijke conclusie mag men trekken uit het zoo rijkelijk voorkomen van rolsteenen van cretaceische Radiolarieten in het mioplioceen van de Yumurí-kloof. Deze rolsteenen toch vertellen ons van eene sterke post-eocretaceische bergvorming waarbij de, zeker op belangrijke diepte gevormde Radiolaria-afzettingen tot boven het zee oppervlak opgeheven werden, terwijl in het Tertiair de gevormde gebergten weer geheel gedenudeerd werden.

In het voorgaande werden Radiolariënhoudende afzettingen uit drie niveaux van de sedimentserie van het eiland Cuba beschreven: hieraan kan nu nog een vierde niveau toegevoegd worden. Tusschen Bacuranao en het boorterrein dat noodoostelijk van dit plaatsje ligt, werden midden in het serpentijngebied groene sedimenten aangetroffen, die op één plaats duidelijk onder den serpentijn wegduiken. Bij mikroskopisch onderzoek bleken dit voor een deel vulcanische tuffen te zijn, voor een deel merkwaardige radiolarieten, die voor het grootste deel uit skeletten van Radiolariën, voor een ander deel uit sponsnaalden bestaan, terwijl het kiezelzuur, zoowel van de Radiolariën als van de sponsnaalden nog volkomen amorph is (fig. 3). Deze

[1]) Reeds door K. MARTIN, Bericht über eine Reise nach Niederl. West Indien, II, 1888, p. 28 en 73 en door J. H. KLOOS, Samml. Geol. Reichs-Museums, Leiden II, 1, 1887, is het voorkomen van Radiolaria-houdende gesteenten op Curaçao en Bonaire aangetoond, zonder dat het echter uit de beschrijving duidelijk werd, dat men hier met typische Radiolarieten — die toentertijd trouwens nog niet zoo als tegenwoordig de algemeene geologische belangstelling trokken — te doen had.

kiezelige sedimenten hangen ten nauwste met de vulkanische tuffen samen; niet alleen bezitten de Radiolariënlagen en de tuffen gelijke helling en strekking, maar soms bevatten de kiezelige sedimenten kleine splinters van plagioklaas, en in één slijpplaatje gaat zelfs de tuf in het kiezelige sediment over. Deze Radiolarieten van Bacuranao behooren zeker tot een ouder niveau dan de tertiaire Radiolarieten: de eerste toch duiken onder den serpentijn weg, terwijl het geheele tertiair jonger is dan de serpentijn, wiens afgerolde korrels hier en daar in de tertiaire kalksteenen en kalkzandsteenen aangetroffen worden. Ook moeten zij tot een ander niveau behooren dan de roode Radiolarieten van Viñales en Matanzas, want de dikke kalksteenen, waarin de roode Radiolarieten van Viñales voorkomen, ontbreken bij Bacuranao ten eenenmale. Ten nauwste hangen de kiezelige sedimenten met de serpentijnen van Cuba samen.

De merkwaardigheid doet zich dus voor, dat we op het eiland zoo extreme afzettingen als Radiolarieten in minstens vier verschillende niveaux aantreffen. Zelfs, als men niet aanneemt, dat Radiolarieten echte diepzee-afzettingen zijn, zal men toch ervan overtuigd zijn, dat voor de vorming van deze kalkvrije of kalkarme kiezelsedimenten voorwaarden noodig zijn, die niet voorkomen in de ondiepe epi-continentale zeeën. En dan mag men uit het voorkomen dezer afzettingen in minstens vier niveaux op het eiland Cuba toch wel zeker die conclusie trekken, dat het gebied, waar nu het eiland Cuba ligt, sedert de tweede helft van het Mesozoicum een buitengewoon bewegelijk gebied is geweest, waar nu eens afzettingen eener ondiepe bijlandsche zee (zandsteenen in het Krijt, Nummulieten- en Orbitoidenhoudende kalksteenen in het Tertiair, coralligene kalksteenen der Yumurí-kloof) dan weer zoo eigenaardige sedimenten als Radiolarieten zijn, konden worden gevormd.[1] Trouwens: reeds op twee andere gronden kon de conclusie getrokken worden, dat Cuba — tenminste sedert het Tertiair — een zeer bewegelijk gebied is geweest.

In den aanvang werd gememoreerd, dat reeds SUESS, WICHMANN

[1]) Er kan nog een feit aangevoerd worden ter staving van de opvatting, dat tenminste één niveau van Radiolaria-houdende afzettingen op Cuba, zoo al niet in echte diepzee, dan toch in een zee van zeer behoorlijke diepte is gevormd. In de witte mergels van La Cienaga, waarin naast vele Globigerinen talrijke Radiolaria voorkomen, heeft Sanchez-Roig (l.c.) talrijke tanden van Selachii gevonden. Van deze vertoonen nu een aantal — hoewel lang niet alle — de merkwaardigheid, dat alleen het email van den tand is overgebleven, terwijl de dentine ten eenenmale verdwenen is. En deze conservatietoestand is juist kenmerkend voor Selachii-tanden, die in de diepste zee en in diepzee-afzettingen aangetroffen worden. (Cf. MOLENGRAAFF en de BEAUFORT, Deze Verslagen XXIX, 1921, p. 677—692).

Fig. 1. × 26.

Fig. 2. × 26.

Fig. 3. × 26.

Fig. 4.

en MARTIN gewezen hadden op de analogie, die er bestaat tusschen de Antillen en de zuidelijke Molukken, welke analogie hare uitdrukking vindt in de gelijke rangschikking der tectonische elementen. Twee punten uit het voorgaande zijn geschikt, om deze analogie nog nader te doen uitkomen. In de eerste plaats het aantreffen van Roode Radiolarieten, die voor het Mesozoicum der Molukken zoo uitermate kenmerkend zijn, in de beide uiteinden der Antillen. In de tweede plaats het inzicht in het feit, dat het antillengebied in de laatste geologische perioden een zeer bewegelijk gebied is geweest. Immers, ook van de zuidelijke Molukken weten we, dat ze een gebied vormen, dat eene zeer wisselvallige, door labiele verdeeling van land en zee gekenmerkte geschiedenis heeft gehad: ook daar zijn gebergtevorming en gebergtedenudatie zoo vaak op elkaar gevolgd, dat we nu de grootste moeite hebben, de geologische geschiedenis te ontwarren. We kunnen zelfs iets gedetailleerdere vergelijkingen maken, als we de bewegelijkheid van het Antillengebied met die der Zuidelijke Molukken vergelijken. In de Antillen was het treffend, dat op één eiland Radiolariën-afzettingen in minstens vier verschillende niveaux voorkomen. Welnu: ook van het eiland Rotti bij Timor heeft kort geleden BROUWER uit drie geheel verschillende niveaux: Boven Trias, Malm en Tertiair Radiolariënrijke afzettingen beschreven [1]).

VERKLARING DER FIGUREN.

Fig. 1. Witte Radiolariënmergel. Oudere Habanaformatie. × 26.
Fig. 2. Roode Radiolariet. Viñales. × 26.
Fig. 3. Kiezelig gesteente met Radiolaria en Sponsnaalden. Bacuranao. × 26.
Fig. 4. Geologisch Schetskaartje en dwarsprofiel van de omgeving van Habana.
— . — . — Spoorwegen.
ABC—CD Profiellijn.
S. Serpentijn.
D. Kwartshoornblendedioriet.
Λ. Petroleum-boortorens.

Utrecht, Mei 1922.

---

[1]) H. A. BROUWER, De Nederlandsche Timor Expeditie, III, 1921. Geologische onderzoekingen op het eiland Rotti.

Scheikunde. — J. Böeseken: „*De dislocatie-theorie der katalyse*".

De verklaring van de katalytische verschijnselen heeft altijd groote moeilijkheden opgeleverd en is ook nooit bevredigend geweest, omdat men de oorzaak van reactie-snelheidsveranderingen had op te sporen, zonder dat er een duidelijk verband scheen te bestaan tusschen de reactie-snelheid en de hoeveelheid energie, die er bij in het spel was.

Voordat men de katalytische verschijnselen aan het begrip vrije energie had vastgeknoopt, kon men bevrediging vinden in het vaststellen van het feit, dat er een of meer tusschenreacties plaats vonden, die met elkander sneller verliepen dan de reactie zonder katalysator.

En nog kan men zich met een dergelijke opheldering tevreden stellen, wanneer tevens aangetoond kan worden, dat de katalysator in hoeveelheid en hoedanigheid ten slotte onveranderd uit de reactiemassa herwonnen wordt.

Men moet er echter wel van bewust zijn, dat men geen antwoord op de vraag krijgt, waarom die tusschenreacties sneller verloopen dan de hoofdreactie.

Dit treft te meer, omdat bij die tusschenreacties de katalysator, althans tijdelijk en gedeeltelijk, uit de reactie-massa verdwijnt. Ik heb er daarom de aandacht op gevestigd, dat de ideale katalysatoren juist degenen zijn, die *niet* in tusschenreacties worden vastgelegd en dat de *eigenlijke katalyse* de wisselwerking tusschen den katalysator en de molekulen is, die met het vormen van een verbinding als zoodanig niets te maken heeft.

Deze wisselwerking, die ik *dislocatie* heb genoemd, kan men het beeld geven van een verandering van de electronenbanen, het is zeer goed mogelijk, dat zij eerst in kan treden, wanneer de katalysator met de molekulen een verbinding hebben aangegaan, maar in ieder geval zij moet op de eene of andere wijze kunnen worden aangetoond en mathematisch worden geformuleerd.

Het is dus eenerzijds noodzakelijk zich een klaar begrip te vormen van de dislocatie, anderzijds moeten de wijzigingen, die er in de thermodynamische verhoudingen door de aanwezigheid van een katalysator intreden en die zich weerspiegelen in de veranderingen der reactie-snelheden, door het leggen van een verband tusschen deze laatsten en de thermodynamische verhoudingen, in een mathematische formule worden vastgelegd.

Wat het eerste betreft, heb ik in de *oxydatie van alcoholen onder medewerking van door het licht geactiveerde aromatische ketonen* een reactie gevonden, waarbij de eigenlijke katalyse (de dislocatie) scherp van de vorming van verbinding tusschen katalysator en aanwezige moleculen kon worden onderscheiden [1]).

Wordt een alkoholische oplossing van benzophenon, die verzadigd wordt gehouden met zuurstof, aan violet licht blootgesteld, dan wordt de alkohol tot aldehyde en water geoxydeerd, terwijl het keton onveranderd blijft.

De nadere studie bracht aan het licht, dat de reactie-snelheid boven een zekere concentratie van het keton onafhankelijk van deze concentratie werd en verder, dat zij evenredig was aan het *kwadraat* van de lichtintensiteit en aan de eerste macht van de conc. van den alkohol.

Men kan dit als volgt verklaren:

Het keton absorbeert een deel van het licht en wordt er door geactiveerd. De hoeveelheid actief keton zal volgens de absorptiewetten evenredig zijn aan

$I(1-e^{-kcd})$ waarin k = absorptie-coefficient
c = concentratie keton
d = laagdikte

Ie^{-kcd} is nml. het licht, dat doorgelaten wordt. Zijn k, c en d vrij groot, dan is dit zeer gering en wordt alle licht geabsorbeerd. De hoeveelheid geactiveerd keton wordt dan evenredig aan I en onafhankelijk van c, zijn concentratie.

Nemen wij aan, dat er o.a. de twee volgende processen plaats vinden:

$$2 \text{ actiefketon} + \text{alkohol} = (\text{actiefketon})_2 \text{ alkohol}$$

en $$(\text{actiefketon})_2 \text{ alkohol} + O = \text{keton} + \text{aldehyde} + H_2O,$$

waarbij het eerste veel langzamer verloopt dan het tweede, dan zal de zuurstofabsorptie (die gemeten werd) zich richten naar het eerste proces, de snelheid van vorming der ternaire verbinding. Deze reactie-snelheid moet dan evenredig zijn aan het kwadraat van I en aan de conc. van den alkohol.

Ik ga er hier niet verder op in, hoe dit nog op verschillende andere wijzen kon worden bewezen [2]). Het totale proces kan nu als volgt worden beschreven:

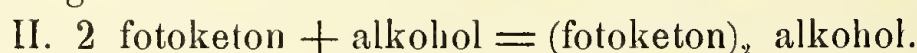
Er vormt zich onder invloed van het licht plotseling een hoeveelheid foto-keton $= kI(1-e^{-kcd})$ naderend tot kI.

I. keton + licht = fotoketon;

[1]) Recueil **40**, 433—445.
[2]) l. c. p. 439—442.

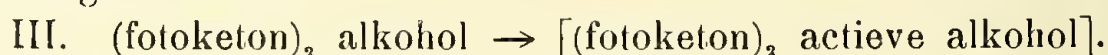
daar deze hoeveelheid zich vormt, op het oogenblik, dat men de oplossing verlicht, is het dus alsof men met de snelheid van het licht een plaatje van een katalysator aan de lichtzijde van een of ander vat schuift, waarin de oplossing zich bevindt.

Vervolgens heeft de reactie plaats wier snelheid het proces regelt: de ontmoeting van de alkohol molekulen met die van het fotoketon:



II. 2 fotoketon + alkohol = $(\text{fotoketon})_2$ alkohol.

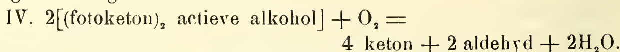
Door die ontmoeting kunnen twee H-atomen van den alkohol worden geactiveerd:



III. $(\text{fotoketon})_2$ alkohol → $[(\text{fotoketon})_2$ actieve alkohol$]$.

Dit proces, dat vermoedelijk met de snelheid van het licht plaats grijpt, *is de eigenlijke katalyse, de dislocatie.*

De alkohol-molekulen worden in staat gesteld met de zuurstof te reageeren volgens het schema:



IV. $2[(\text{fotoketon})_2$ actieve alkohol$] + O_2 =$

4 keton + 2 aldehyd + $2H_2O$.

welk laatste proces weer met groote snelheid plaats vindt.

Wij zien, dat de eigenlijke katalyse alleen in zoover met het vormen van de ternaire verbinding te maken heeft, als de foto-activiteit der C = O-groepen van het keton op de H-atomen van den alkohol kan worden overgedragen. Hier is de onderscheiding van de katalyse en van het vormen van de verbinding wel zeer duidelijk, aangezien de ternaire verbinding zich ook in het duister vormt en er dan van eenige katalytische werking geen sprake is.

Denkt men zich nu het fotoketon vervangen door eene gewonen katalysator bijv. een plaatje palladium, dan is het duidelijk, dat het verbinden van dit metaal met den alkohol niet het essentieele gedeelte van de katalyse is, maar hetgeen er op het oogenblik, dat de atomen *Pd* in aanraking komen met de alkohol-molekulen met deze laatste plaats vindt, waardoor twee der H-atomen worden geactiveerd. Dit kan het palladium zelf doen, zonder daartoe van buiten af geprikkeld te worden.

Uit het lichtonderzoek bleek, dat de oxydatie van de geactiveerde alkohol-molekulen zeer snel plaats vond. Bij de gewone katalyse zal dit in het algemeen ook zoo zijn, maar deze snelheid kan van geval tot geval verschillend zijn.

Wil echter een katalysator in zeer kleine hoeveelheden een gegeven reactie aanmerkelijk versnellen, dan moet elke aanraking van zijn molekulen met die van de te activeeren stof tot een zeer snel intredende dislocatie aanleiding geven.

Het is duidelijk, dat dit moeilijk anders kan plaats vinden dan

bij een *innige* aanraking en hier komt de beteekenis van het vormen van een, zij het ook zeer gemakkelijke dissociable, verbinding tusschen katalysator en te activeeren moleknlen naar voren. Bij het lichtonderzoek waren het ook slechts de primaire en secundaire alkoholen, die gemakkelijk werden geoxydeerd en *niet* de waterstof zelf en een aantal waterstofverbindingen, blijkbaar, omdat de eerste wèl, de laatste niet door het keton konden worden gegrepen.

Zooals in de inleiding opgemerkt is, moet niet alleen het dislocatiebegrip nauwkeuriger bepaald worden, maar ook getracht worden, door de beschouwing van de thermodynamisch-kinetische verhoudingen, er een mathematische vorm vóor te vinden.

Nu is op het gebied der reactie-snelheden waar het hier om gaat, juist in de laatste jaren veel gewerkt. Wij noemen hier de namen van TRAUTZ, MARCELIN, LEWIS, PERRIN en SCHEFFER [1]).

Het komt mij voor, dat de beschouwingen van SCHEFFER, omdat hierin de vraag gesteld is of een (door KOHNSTAMM opgestelde) formule voor diffusieverschijnselen ook voor de beschrijving der reactiesnelheden voldoet en deze vraag in bevestigden zin opgelost wordt, voor de kennis van de beteekenis van de *dislocatie* de meeste waarde hebben.

Immers de chemische verschijnselen zijn in hun wezen diffusieverschijnselen waarbij zich alleen bijzonderheden zullen voordoen bij de gedeeltelijke wederzijdsche doordringing van atomen en molekulen. Bij het theoretisch onderzoek van SCHEFFER bleek dan ook de beteekenis van deze bijzonderheden, die in den vorm van thermodynamische verhoudingen der „tusschentoestanden" werden vastgelegd. Het spreekt wel van zelf, dat de katalysator juist *deze* verhoudingen wijzigt en dat wij door vergelijking van deze verhoudingen zonder en met den katalysator tot een maat moeten komen van de *dislocatie*.

De door SCHEFFER gegeven eenvoudige betrekking van het verband tusschen de reactie-constante, de bedoelde grootheden en de temperatuur luidt:

$$ln\, k = -\frac{E_t - E}{RT} + B.$$

Hierin is $E_t - E$ een maat voor het energie-verschil tusschen de reageerende stoffen en den tusschentoestand bij de reactie [2]), terwijl

[1]) Versl. Ak. v. Wetensch. 1911, 873 en 1913, 1134.

[2]) Het is de energie, die een grammolekuul boven de gemiddelde energie bij de temp. T noodig heeft om te reageeren en welke wel aangeduid wordt met den naam *energie-increment.*

B de entropie-verschillen omvat en constanten, welke niet van den aard der reageerende stoffen afhangen.

Aangezien een entropie-verschil een maat is voor een meerdere of mindere waarschijnlijkheid en deze waarschijnlijkheid betrekking moet hebben op het gemakkelijk of minder gemakkelijk intreden van de reactie, kan met behulp van deze formule uit een tweetal waarnemingen bij verschillende temperaturen zoowel dit energie-verschil als deze waarschijnlijkheid berekend worden en kan door deze berekening met en zonder katalysator uit te voeren, onderzocht worden hoe deze beide verhoudingen door den katalysator worden gewijzigd.

Gelijk uit de volgende mededeeling blijkt, is deze berekening door E. VAN THIEL toegepast op de acetyleering van diphenylamine met azijnzuuranhydride al of niet in tegenwoordigheid van *p*-broom (methyl)-phenylsulfonzuur als katalysator, en is het merkwaardig resultaat verkregen, dat in tegenwoordigheid van een katalysator de factor $(E_t - E)$ ongeveer verdubbeld wordt, waar tegenover B ook belangrijk grooter wordt. Men kan hieruit het besluit trekken, dat in dit geval, door toevoegen van een katalysator, wel is waar meer dan de dubbele energie vereischt wordt om de molekulen te doen reageeren dan zonder dezen, echter deze ongunstige factor veel meer dan gecompenseerd wordt, doordat de waarschijnlijkheid voor het intreden der reactie in tegenwoordigheid van den katalysator zooveel grooter wordt.

SCHEFFER drukte dit in zijn voordracht op de voorjaarsvergadering der Ned. Chem. Ver. op 20 April j.l. aldus uit: de energie-heuvel, die overschreden moet worden, wordt wel is waar hooger, maar de weg er over, wordt zeer veel breeder.

Hoewel het min of meer toevallig kan zijn, dat de energie-heuvel in het door VAN THIEL onderzochte geval bij aanwezigheid van den katalysator zooveel hooger is dan zonder dezen, is het toch de bevestiging mijner opvatting, dat het vormen van een verbinding tusschen den katalysator en de te activeeren stoffen eerder een belemmering dan een bevordering van de reactie is en dat de katalysator zijn versnellende werking verricht *niet door* zich met deze molekulen te *vereenigen*, maar *ondanks* deze vereeniging.

De versnelling van de reactie heeft plaats, omdat er tegelijkertijd met het vormen dezer verbinding een toestandsverandering intreedt, de *dislocatie*, waarbij de voorwaarden voor het plaats vinden der reactie zooveel gunstiger worden. Door het theoretisch onderzoek van SCHEFFER heeft het begrip dislocatie een bevestiging en in de verandering van de grootheid B zijner formule een maat gevonden.

Er mag ten slotte op gewezen worden, dat de thermodynamisch-kinetische beschouwingen de vraag *waarom* een katalysator deze gunstige voorwaarden schept, niet nader tot haar oplossing gebracht hebben. Men kan daarbij denken aan het *richten* van de molekulen, waardoor de botsingen plaats hebben op de reactieve molekuuldeelen (VAN THIEL, zie volgende mededeeling) of veronderstellen, dat het reactief oppervlak vergroot wordt, enz. enz. Zeker is, dat deze veranderingen van richting of van vorm zeer snel moeten plaats vinden en de katalysator ten opzichte van de te activeeren molekulen onder zeer gunstige voorwaarden verkeeren moet, hetgeen wel niet anders gedacht kan worden dan voort te vloeien uit een chemische affiniteit, die tot zeer snel zich instellende dissociatie-evenwichten voert.

Delft, Mei 1922.

Scheikunde. — E. VAN THIEL: „*De invloed van een katalysator op de thermodynamische grootheden welke de snelheid van eene reactie regelen*".

(Aangeboden door de Heeren J. BÖESEKEN en F. M. JAEGER).

De hypothese van GULDBERG en WAAGE stelt de reactiesnelheid in een homogeen systeem van constante temperatuur gelijk aan het product van de actieve massa's der zich omzettende stoffen, vermenigvuldigd met de snelheidsconstante. Deze constante is natuurlijk variabel met de temperatuur en afhankelijk van den aard der reageerende moleculen. De differentiaalvergelijkingen van G. en W. geven slechts aan het aantal der in de tijdseenheid ontledende moleculen, geven echter niet aan hoe precies de reactie(s) verloopt, dus ook niet hoe of de reactieconstante afhangt van den aard der stoffen en van de temperatuur.

Met voorbijgang van de formuleering van NERNST, waarin de reactiesnelheid $= \frac{\text{chemische kracht}}{\text{chem. weerstand}}$ gesteld wordt, eene formule die niet bruikbaar bleek, mag de poging van GOLDSCHMIDT [1]) de eerste genoemd worden, om opheldering te geven over den aard der reactieconstante. Uitgangspunt voor deze en volgende theorieën waren speciaal twee overwegingen, betrekking hebbende op bimoleculaire gasreacties:

1°. de reactieconstante (snelheid voor concentratie $= 1$) verdubbelt ongeveer per 10° temperatuursverhooging, zoolang de waarnemingen zich niet te ver verwijderen van de kamertemperatuur. Het aantal botsingen van de moleculen is evenredig aan de translatorische snelheid, dus evenredig $\sqrt{T}$. De vergrooting dezer kinetische energie kan dus slechts voor een maximum van 2% bijdragen tot de gevonden vergrooting der snelheid van de reactie. Een dieper indringen in het wezen der reactie dan de theorie van G. en W. het doet is dus noodzakelijk.

2°. waren alle moleculen van het ontledende gas in denzelfden toestand, dan zou iedere botsing eene reactie tengevolge hebben. Iedere reactie zou dan met gelijke explosie-achtige snelheid verloopen. Daar dit niet het geval is, zijn niet alle moleculen even

---

[1]) Diss. Breslau, 1907. Zie ook TODD en OWEN, Phil. Mag. **37**, 224.

reactief. Een fractie ervan is in bevoorrechten toestand. Het is dus mogelijk dat de reactiesnelheid evenredig is aan het aantal dier bevoorrechte moleculen. Of voor de reactie noodig is, dat *twee* actieve moleculen botsen, of wel, dat het voldoende is wanneer *één* ervan actief is, moet nog in het midden gelaten worden.

GOLDSCHMIDT nam aan, dat de reactiesnelheid ongeveer evenredig is aan het aantal moleculen, waarvan de translatorische snelheid eene bepaalde minimumwaarde overschrijdt. Alleen *deze* moleculen, waarvan het aantal door de verdeelingswet van MAXWELL gegeven is, zouden actief zijn. Deze restrictie tot de translatiesnelheid is echter door niets begrond, het is veeleer waarschijnlijk dat ook de intermoleculaire en interatomaire energieën eene rol spelen bij de reactie, en is het dus plausibeler ook voor deze energieën eene drempelwaarde aan te nemen.

Exakter van opzet is de theorie van KRÜGER, echter is deze slechts uitgewerkt voor de allereenvondigste gevallen, zooals bijv. de dissociatie $J_2 \rightleftarrows 2J$, waarbij de reageerende stoffen reeds in atomairen (actieven) toestand zijn. TRAUTZ gaf eene algemeener theorie van reactiesnelheden. Uitgaande van de reactie-isochore van VAN 'T HOFF: $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$,

substitueerde hij voor $K = \frac{k_1}{k_2}$ en voor

$$Q = Q_0 + \Sigma \nu_1 \int_0^T c'_v \, dT - \Sigma \nu_2 \int_0^T c''_v \, dT.$$

Hij nam verder aan, dat k_1 respectievelijk k_2 alleen van de eigenschappen van de uitgangs- respectievelijk resulteerende stoffen afhangt en splitste daarom de reactie-isochore in twee deelen, ieder daarop betrekking hebbende. Daartoe moet ook Q_0 rationeel gesplitst kunnen worden, waartoe T. het begrip *tusschenstoffen* invoert (welke een uiterst korten bestaansduur hebben). In het geval van de splitsing van $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ zouden die tusschenstoffen H- en J-atomen kunnen zijn. Voor de opening van HJ in H- en J-atomen is eene dissociatie-energie Q_1 noodig, bij de vorming van H_2 en J_2 uit die atomen komt eene warmte Q_2 vrij. Het is duidelijk dat $Q_0 = Q_1 - Q_2$. Nu stonden aan de splitsing der reactie-isochore geene bezwaren meer in den weg en resulteerde:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = -\frac{Q_1}{RT^2} - \Sigma \nu_1 \int_0^T c'_v \, dT / RT^2.$$

Door integreeren en verdere omwerking verkreeg TRAUTZ eene

formule die zich bij eenige benadering in een aanzienlijk eenvoudiger vorm liet omzetten, en waaruit een paar belangrijke conclusies zijn te trekken:

$$log\, k = (25 \text{ à } 35) - \frac{Q_1}{4{,}571\, T} - \Sigma\, \nu \;\; 1{,}5\, log\, T - \Sigma\, \nu \,.\, 1{,}1$$

terwijl voor de temperatuurscoëfficient van de reactieconstante is af te leiden:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = e^{\frac{Q_1}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} - \frac{\Sigma\, \nu}{R} \int \frac{dT}{T_2^2} \int_0^{T_2} c_v\, dT + \frac{\Sigma\, \nu}{R} \int \frac{dT}{T_1^2} \int_0^{T_1} c_v\, dT}.$$

Uit de eerste der beide vergelijkingen is te lezen, dat bij bimoleculaire reacties de snelheid *grooter* is, naarmate de Q_1 *kleiner* is, terwijl uit de tweede vergelijking volgt dat de temperatuurs-coëfficient *toeneemt*, bij *vergrooting* van de Q_1. Laten we dus eene reactie verloopen zonder en met uiterst weinig katalysator onder overigens gelijke omstandigheden, dan zal de gekatalyseerde reactie, die sneller verloopt dus eene kleinere activeeringswarmte voor hare moleculen vereischen en een kleinere temperatuurscoëfficient bezitten dan de niet gekatalyseerde, twee gevolgtrekkingen die zich experimenteel controleeren laten.

In het kort komt de gedachtengang van T. dus hierop neer, dat hij aanneemt dat het zoowel bij vorming, als ontleding van moleculen noodig is, dat deze onder energieopname in een reactieven vorm (niet altijd atomen) overgaan, en dat bij botsing van deze reactieve moleculen de reactie altijd plaats vindt. Waar bij deze TRAUTZsche theorie de reactieisochore van VAN 'T HOFF het uitgangspunt is, is begrijpelijk, dat de klemtoon op de energieveranderingen, die bij de reactie plaats vinden, is gevallen, terwijl het belang van de integratieconstante niet voldoende uitkomt. Toch doet eenvoudige overdenking inzien, dat voor eene bimoleculaire reactie niet alleen botsing noodig is, maar ook botsing op de goede plaats (zeer eenvoudige moleculen misschien uitgezonderd). Deze, in den vorm van eene entropiegrootheid uit te drukken gunstige constellatie, komt niet voor in de reactieisochore. Entropieveranderingen bij de reactie zijn in TRAUTZ' theorie dan ook alleen beschouwd voor zooverre het betrof het aantal botsingen.

Dat bij verreweg de meeste reacties verandering der inwendige energie der moleculen gepaard gaat aan verandering der moleculaire entropie [1]) wordt ook in de theorie van LEWIS niet voldoende over-

---

[1]) TRESLING, Deze Verslagen, **28**, 1028.

wogen. Ook hierin wordt aangenomen dat ieder molecule alvorens te kunnen reageeren eene zekere overmaat aan energie moet hebben, door L. *energieincrement* genoemd. Dit increment zou in den vorm van infraroode straling van zeer bepaalde frequentie worden opgenomen, welke straling aanwezig is in het medium uit hoofde van zijn thermischen toestand. Door toepassing van PLANCK's wet der normale energieverdeeling is bij iedere temperatuur de stralingsdichtheid van die frequentie te berekenen en daarna de fractie der moleculen die in reactieven toestand verkeeren. LEWIS leidt af, dat het energieincrement E. gelijk is aan een quant (van het absorbeerbare type) per molecule.

$$E = Nh \Sigma v_{reactanten}.$$

Voor de reactieconstante van eene bimoleculaire reactie leidt LEWIS af:

$$k = P_0 \sqrt{T}\, n_A^3\, n_B^3\, e^{-h(v_A + v_B)/kT}$$

waarin P_0 = constante, T = absolute temp., n_A en n_B = brekingsindex van de stof A resp. B en k = gasconstante per molecule. De formule geeft goed rekenschap van het snelle stijgen van k bij temperatuursverhooging.

Hoe dichter de waarde der critische energie bij die van de gemiddelde energie per molecule ligt, hoe grooter het aantal moleculen zal zijn, dat per seconde actief wordt en dus ook de reactiesnelheid, eenzelfde conclusie dus waartoe TRAUTZ kwam. Door van bovenstaande formule de logarithme te nemen en deze te differentieeren naar den tijd, resulteert:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{Nh(v_A + v_B) + {}^1/_2 RT}{RT^2} = \frac{E + {}^1/_2 RT}{RT^2}$$

Bij eene reactie die men onder zooveel mogelijk gelijke omstandigheden langzamer en vlugger laat verloopen (te realiseeren met weinig katalysator) zal de snellere reactie volgens het bovenstaande een kleinere E moeten hebben, waaruit dan ook volgt dat $\frac{d\ln k}{dt}$ kleiner is geworden, en dus ook de temperatuurscoëfficient van de reactieconstante, want de temp.coëf.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{k_T + 10\frac{dk}{dt}}{k_T} = 1 + 10\frac{dk}{k_T\, dt} = 1 + 10\frac{d\ln k}{dt}.$$

LEWIS trekt dan ook de conclusie (evenals TRAUTZ) dat een sterk gekatalyseerde reactie eene vermindering van de temperatuurscoëffi-

cient zal aanwijzen vergeleken bij dezelfde reactie zwak of niet gekatalyseerd.

Kohnstamm en Scheffer hebben op half thermodynamischen, half kinetischen grond eene betrekking afgeleid tusschen de reactiesnelheid en de thermodynamische potentialen der aan eene reactie deelnemende stoffen. Deze verder uitwerkende stelde Scheffer eene eenvoudige formule op, die overeenkomt met eene ongeveer terzelfder tijd op geheel andere wijze afgeleide formule van Marcelin, n.l.

$$ln\, k = -\frac{E}{RT} + B,$$

waarin E het energieverschil voorstelt tusschen den energierijken tusschentoestand en den gemiddelden toestand van de reageerende stoffen bij de reactie en B eene grootheid is, die behalve het entropieverschil geen van den aard der stoffen afhankelijke constanten bevat. Deze term houdt rekening met de effectieve botsingkans. Uit de formule volgt, dat verhooging van het energie-increment de reactiesnelheid verkleint, verhooging van het entropieverschil deze echter vergroot. In tegenstelling met de formules tevoren besproken, behoeft dus een katalysator niet per sé het energie-increment te verkleinen, het is zelfs mogelijk dat het energieincrement er door verhoogd wordt, mits de vergrooting van factor B die ongunstige werking meer dan neutraliseert. De vergrooting van het energie-increment beteekent minder actieve moleculen, vergrooting van B is aequivalent met gunstiger botsingkans. Het is dus mogelijk dat de werking van een katalysator daarin zou bestaan, dat hoewel de energiedrempel verhoogd zou worden, het aantal gunstige botsingen zooveel vergroot is, dat de reactie toch sneller verloopt. Bij de niet gekatalyseerde reactie zou dan lang niet iedere botsing tusschen actieve moleculen reactie tengevolge hebben. Dit is a priori eerder bij gecompliceerde, dan bij eenvoudige moleculen te verwachten; voorbeelden zijn dus vooral in de organische chemie te zoeken.

Verhooging van het energie-increment heeft vergrooting van de temperatuurcoëfficient tengevolge en kan dus de gekatalyseerde reactie eene grootere temperatuurcoëfficient hebben dan de niet gekatalyseerde. *Geheel in tegenstelling met de conclusies van* Trautz *en* Lewis *kan de gekatalyseerde reactie een temp. coëf. en een energie-increment hebben, die grooter zijn dan die van dezelfde reactie zonder katalysator.*

Snelheidsmetingen van eenzelfde reactie, tusschen niet eenvoudige moleculen, met en zonder katalysator en bij verschillende temperaturen konden eene beslissing geven ten gunste van de theorie van

SCHEFFER, indien het gelukte eene reactie te vinden die, gekatalyseerd, eene grootere temp. coëf. vertoonde, dan niet-gekatalyseerd. Zooals hieronder zal volgen, bleek dit het geval te zijn bij de acetyleering van diphenylamin.

De reactie werd uitgevoerd bij 0°, 20°, 30°, 40° en 50° C. De overmaat azijnzuuranhydried werd zoo groot genomen, dat de concentratieveranderingen van deze component verwaarloosd konden worden t.o.v. die van de component diphenylamin. De reactie verliep dus pseudo-monomoleculair. Vele katalysatoren werden beproefd [1]) alvorens een paar stoffen gevonden werden welke niet gedurende de reactie geparalyseerd werden, het waren p. broombenzolsulfonzuur en p. toluolsulfonzuur.

Hieronder volgen de waarnemingen van 0—50° zonder katalysator.

temp. 0° 1 mol diph. 12½ mol anh.

t	% omgezet	$\frac{K}{2.303}$
1.— uur	1.1	0.0048
2.— „	1.4	0.0031
3.— „	2.1	0.0031
4.— „	2.3	0.0025
5.— „	2.4	0.0021
6.15 „	3.0	0.0021

temp. 20° 1 mol diph. 12½ mol anh.

t	% omgezet	$\frac{K}{2.303}$
0.30 uur	0.8	0.0069
1.30 „	2.4	0 0070
2.30 „	3.8	0.0067
3.30 „	5.5	0.0070
4.30 „	7.3	0.0073
6.— „	9.1	0.0069

temp. 30° 1 mol diph. 12½ mol anh.

t	% omgezet	$\frac{K}{2.303}$
0.30 uur	1.6	0.0127
1.01 „	2.8	0.0121
2.— „	5.5	0.0123
3.— „	8.2	0.0124
4.— „	10.8	0.0124
6.05 „	16.3	0.0129

temp. 40° 1 mol diph. 12½ mol anh.

t	% omgezet	$\frac{K}{2.303}$
0.33 uur	2.5	0.0220
0.58 „	4.3	0.0208
2.— „	8.9	0.0202
2.59 „	12.9	0.0201
5.— „	21.5	0.(210
7.— „	29.0	0.0212

[1]) Diss. Delft 1922.

temp 50° 1 mol diph. $12^1/_2$ mol anh.

t	$^0/_0$ omgezet	$\frac{K}{2.303}$
0.30 uur	4.4	0.0391
1.— „	8.4	0.0381
2.— „	15.2	0.0358
3.— „	22.6	0.0371
5.— „	36.1	0.0389
7.— „	46.5	0.0388

In aanmerking genomen dat in de eerste tabel de omgezette hoeveelheden zoo gering zijn, zijn de meest waarschijnlijke waarden der reactieconstanten respectievelijk: 0,0021—0,0070—0,0124—0,0209 en 0,0384.

De reactieconstanten van de gekatalyseerde reacties zijn neergelegd in de volgende tabel:

	p. broombenzolsulfonzuur katal. 0.00089 mol	0.00178 mol	p. toluolsulfonzuur katal 0.00089 mol	0.00178 mol
k_0	0.0018	0.0027	0.0021	0.0024
k_{20}	0.0102	0.0197	0.0105	0.0134
k_{30}	0.0243	0.0523	0.0235	0.0340
k_{40}	0.0598	0.143	0.0558	0.0819
k_{50}	0.153	0.383	0.123	0.194

Merkwaardig is dat de activiteit van den katalysator bij lage temp. afneemt om bij 0° vrijwel 0 te worden. De katalysator wordt dus bij lagere temp. geparalyseerd, waarop later teruggekomen wordt. Het energie-increment laat zich uit twee waarnemingen berekenen, met behulp van de formule $ln\frac{k}{k_1}=\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right)$. Bij de berekening van het energie-increment der gekatalyseerde reacties moet eraan gedacht worden, dat dit niet langs den gebruikelijken weg mag gebeuren indien de gemeten reactie een samenstel is van twee of meerdere naast elkaar verloopende reacties.[1]) De hypothese waarbij

[1]) Lacomblé, Diss. Leiden 1920, blz. 80.

aangenomen wordt, dat bij eene geringe katalysatorconcentratie het aantal botsingen van de soort, zooals die voorkomen bij de niet gekatalyseerde reactie, hetzelfde blijft, er alleen een nieuwe soort botsingen bijkomt, is m.i. geoorloofd. In dat geval stelt de gemeten reactieconstante de som voor van die der niet gekatalyseerde en die der zuiver gekataliseerde. Van de gemeten reactie-constanten moeten dus die der niet gekatalyseerde reactie worden afgetrokken, om de constanten der zuiver gekatalyseerde reacties te verkrijgen, welke in onderstaande tabel zijn opgenomen. Stilzwijgend is aangenomen, wat trouwens het constant zijn van de gemeten reactieconstanten toont, dat de twee naast elkander verloopende reacties van dezelfde orde zijn, daar anders deze bewerking niet geoorloofd is.

	p. broombenzolsulfonzuur katal.		p. toluolsulfonzuur katal.	
	0.00089 mol	0.00178 mol	0.00089 mol	0.00178 mol
k_0	—	0.0006	—	0.0003
k_{20}	0.0032	0.0127	0.0035	0.0064
k_{30}	0.0119	0.0399	0.0111	0.0216
k_{40}	0.0389	0.122	0.0349	0.0610
k_{50}	0 155	0.345	0.0846	0.156

Het energie-increment berekend uit de 1ste serie waarnemingen zonder katalysator, en uit deze 2de, 3de, 4de en 5de serie is respectievelijk ± 10.000 caloriën — 23000 cal. — 20500 cal. — 20500 cal. — 20800 cal.

De acetyleering van diphenylamin beslist dus ten gunste van de theorie van Scheffer, daar het bijv. volgens Lewis volkomen onverklaarbaar zou zijn, waarom het sulfonzuur als katalysator kan optreden, daar het toevoegen van deze stof het energie-increment ongeveer verdubbelt, het aantal actieve moleculen zou derhalve veel geringer zijn, en dus ook het aantal tot resultaat voerende botsingen.

Bij berekening van den factor B uit de formule van Scheffer blijkt deze door den katalysator meer dan verdubbeld te worden. De gunstige botsingkans is dus vergroot, niettegenstaande het aantal actieve moleculen kleiner is geworden. Dus dit geringer aantal actieve molekulen moet, wil de omzetting vergroot worden, gunstiger botsen. Elke botsing tusschen voldoend energierijke moleculen voert derhalve niet immer tot eene omzetting, het is waarschijnlijk slechts een klein percentage daarvan, dat in reactie treedt.

1e serie.

	E	B
$k_{20} : k_0$	9600	12.3
$k_{30} : k_0$	9800	12.7
$k_{40} : k_0$	9800	12.6
$k_{50} : k_0$	10200	13.4

2e serie.

	E	B
$k_{30} : k_{20}$	23200	34.7
$k_{40} : k_{30}$	23000	34 4
$k_{50} : k_{40}$	22600	33.8

3e serie.

	E	B
$k_{30} : k_{20}$	20200	31.1
$k_{40} : k_{30}$	20800	32.0
$k_{50} : k_{40}$	20800	32.1

4e serie.

	E	B
$k_{30} : k_{20}$	20400	30.1
$k_{40} : k_{30}$	21000	31.1
$k_{50} : k_{40}$	20200	29.8

5e serie.

	E	B
$k_{30} : k_{40}$	21600	32.7
$k_{40} : k_{30}$	20800	31.3
$k_{50} : k_{40}$	20200	30.4

Men kan zich hiervan de volgende voorstelling maken:

Het is niet onverschillig welk deel van het azijnzuuranhydriedmolecule tegen het diphenylamine-molecule botst, noch tegen welk deel van dit laatste. De reactieve moleculedeelen, in dit geval de zuurstofbrug van het anhydried en de aminowaterstof van het amin, moeten in elkanders onmiddellijke nabijheid komen. Een stof welke op die beide deelen eene attractie uitoefent zal zorgen, dat bij botsing der drie moleculen (waarschijnlijker is botsing van een molecule met het complex der beide andere) die moleculedeelen op elkaar gericht worden. De gebruikte sulfonzuren oefenen zeker eene attractie uit op de aminowaterstof en zeer waarschijnlijk ook op de brugzuurstof, omdat zwavelzuur het anhydried op die plaats aangrijpt en in beide stoffen de sulfongroep het actieve bestanddeel is. M.i. is de katalytische werking van het sulfonzuur voor een groot deel aan zijne *richtende* werking te danken, en deze richtende werking ontleent het aan zijne affiniteit tegenover de reactiecomponenten, zooals de dislokatie-theorie van Böeseken voor iederen katalysator eischt, zonder dat deze affiniteit tot zulk eene vaste binding voert, dat de affiniteit en dus ook de richtende werking op het andere soort molecule opgeheven zou worden.

Tegen deze conclusies zou ingebracht kunnen worden de vraag of de gemeten temp. coëf. wel de zuivere voorstelt. De aard van den katalysator doet veronderstellen, dat een deel van het sulfonzuur

aan het diphenylamin respectievelijk anhydried (of beiden) is gebonden en dat dit niet of veel minder actief werkzaam zou kunnen zijn. Bij verhooging van de temperatuur zou dan een sterkere dissociatie in de componenten optreden, en dus meer vrije (dus meer actievere) katalysator aanwezig zijn. De gemeten temp. coëf. is dan niet $= \frac{k_{T+10}}{k_T}$ maar $= \frac{k_{T+10}}{k_T} \times \frac{c_{kat\,T+10}}{c_{kat\,T}}$. De ware temp. coëf. zou dus kleiner zijn dan de gemetene.

Stel dat de gebonden katalysator totaal inactief is, en de ware temp. coëf. van gelijke grootte is gebleven als gevonden bij de niet gekatalyseerde reactie. De gemeten temp. coëf. $= 3 = 1{,}8 \times \frac{c'_{kat}}{c_{kat}}$, waaruit $\frac{c'_{kat}}{c_{kat}} = 1{,}67$, m. a. w. men staat voor de vraag of het mogelijk is, dat in de buurt van de kamertemperatuur per 10° temp. verhooging de concentratie der componenten met 67 °/₀ toeneemt.

Neem als de twee temperaturen 300° en 310° absoluut, als evenwichtskonstante bij 300° 0,1111 (dus 90 °/₀ gebonden kat, 10 °/₀ vrije) en stel de dissociatiewarmte = 5000 cal, een warmte die normaal genoemd mag worden.

$$K_{300} = \frac{10 \times c_A}{90} \qquad K_{310} = \frac{x \times c'_A}{100 - x}$$

waarin $c_A = c'_A$ mag gezet worden.

$$\frac{K_{310}}{K_{300}} = \frac{x}{100 - x}\, 9.$$

Uit de reactie-isochore volgt dat:

$$\log \frac{K_{310}}{K_{300}} = \frac{Q}{4{,}571} \cdot \frac{T_{310} - T_{300}}{T_{310}\, T_{300}} = \frac{5000}{4{,}571} \cdot \frac{10}{93000} = 0{,}1176$$

waaruit:

$$\frac{K_{310}}{K_{300}} = 1{,}31 = \frac{x}{100 - x}\, 9$$

waaruit

$$x = 12{,}7 \quad \text{en} \quad \frac{c'\,kat}{c\,kat} = 1{,}27.$$

Dus zelfs in het denkbaar ongunstigste geval dat de gebonden katalysator totaal inactief zou zijn, is de toenemende dissociatie per 10° temp. verhooging slechts in staat een klein deel van de vermeerdering der temp. coëf. van de gekatalyseerde reactie boven die der niet gekatalyseerde te verklaren.

SCHEFFER wees erop, dat in vele gevallen de E practisch over een beperkt temperatuurstraject constant gesteld mag worden en dat dan ook B vrijwel constant is. Ligt nu het gebied van 20°—50° binnen dit beperkte traject, dan moeten de waarden van $ln\,k$ afgezet als functie van $\frac{1}{T}$ op eene rechte lijn liggen, daar iedere vergelijking van de gedaante $y = mx + b$ eene rechte voorstelt. In graphische voorstelling gebracht, blijkt dit werkelijk het geval te zijn [1]) en wijst het verloop der lijnen erop dat het energie-increment weinig of niet afhankelijk is van de hoeveelheid toegevoegde katalysator. De waarden van $ln\,k$ bij 0° vallen bij de gekatalyseerde reacties buiten de rechte lijn.

Daar de waarnemingen door de geringe snelheid van de reactie bij 0° niet zeer nauwkeurig behoefden te zijn, herhaalde ik twee metingen bij 0° n.l. van de niet gekatalyseerde reactie en van die met 0,00178 mol. p. broombenzolsulfonzuur. De waarnemingen strekte ik nu over ruim 2 dagen uit, in plaats van over 7 uur.

temp. 0° 1 mol diph. 12½ mol anh.

t	% omgezet	$\frac{K}{2.303}$
21.55 uur	8.0	0.00165
28.26 »	10.1	0.00162
44.55 »	14.5	0.00152
52.52 »	17.6	0.00159

temp. 0° 1 mol diph. 12½ mol anh. 0.00178 mol zuur.

t	% omgezet	$\frac{K}{2.303}$
21 48 uur	10.3	0.00216
28.19 »	12.9	0.00212
44.48 »	19.4	0.00210
52.44 »	23.8	0.00224
75.46 »	32.3	0.00226

Wel vond ik dus lagere waarden, de constante der zuiver gekatalyseerde reactie bleek echter dezelfde grootte te hebben als in de vroegere experimenten bepaald, n.l. 0,00218—0,00160 = 0,00058 (vroeger gevonden 0,0006).

Te verwachten was eene waarde $\pm \frac{0{,}0127}{(3{,}1)^2} = \pm 0{,}00132$, dus voor de bruto gekatalyseerde reactie $0{,}00132 + 0{,}00160 = \pm 0{,}0029$; eene waarde die vele malen de grootte van de waarnemingsfout overtreft.

[1]) Diss. Delft 1922.

Bij het gebruik van $FeCl_3$ vermeen ik een katalysator in handen te hebben, die tot 0° onverzwakt katalytisch werkzaam is. Daar deze experimenten nog niet beeindigd zijn zal daar later eene mededeeling over volgen; ik kan uit de reeds genomen proeven concludeeren dat ook ferrichloride de energiehenvel vergroot en dus ook deze katalytische werking alleen aan de hand van de theorie van SCHEFFER te verklaren is.

Wiskunde. — R. Weitzenböck: *„Over Werkingsfuncties"*.

(Aangeboden door de Heeren L. E. J. Brouwer en Hendrik de Vries).

§ 1. *Inleiding.*

Bij de afleiding van de veldwetten en behoudsstellingen in de algemeene relativiteitstheorie en haar uitbreidingen staat men voor de oplossing der volgende opgave: wanneer g_{ik} en φ_i de componenten van een covarianten tensor van den tweeden, resp. eersten trap zijn en

$$g_{ik,\alpha}=\frac{\partial g_{ik}}{\partial x_\alpha},\quad g_{ik,\alpha\beta}=\frac{\partial^2 g_{ik}}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta},\quad \varphi_{i,\alpha}=\frac{\partial\varphi_i}{\partial x_\alpha},\quad \varphi_{i,\alpha\beta}=\frac{\partial^2\varphi_i}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta}\quad . \quad (1)$$

gesteld wordt, heeft men uit deze functies een absolute invariant W te vormen. $W\sqrt{g}$ wordt dan een relatieve differentiaalinvariant van het gewicht één (= een scalare dichtheid) en

$$\int\mathfrak{W}\,dx=\int W\sqrt{g}\,dx=\iiiint W\sqrt{g}\,dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4\quad .\quad .\quad (2)$$

wordt een absolute integraalinvariant.

Men noemt $\mathfrak{W}$ de werkingsfunctie. Beduidt δ een variatie van de g_{ik} en φ_i, dan geeft de vergelijking

$$\delta\int\mathfrak{W}\,dx=0\quad (\text{voor alle } \delta g_{ik} \text{ en } \delta\varphi_i)\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (3)$$

de veldwetten.

De vraag omtrent alle differentiaalinvarianten van de tweede orde van de beiden tensoren g_{ik} en φ_i komt neer op de eenvoudigere vraag naar alle geheele rationale differentiaalinvarianten van deze tensoren. Het antwoord op deze vraag wordt gegeven door de reductiestelling van Ricci en Levi-Cività [1]), volgens welke men slechts alle projectieve invarianten heeft te zoeken van de volgende 5 tensoren:

g_{ik} = metrische fundamentaaltensor
φ_i = electromagnetische potentiaal
$R_{ik,\alpha\beta}$ = krommingstensor (Riemann-Christoffel) . (4)
$\varphi_{i(\alpha)}$ = eerste covariante afgeleide van φ_i
$\varphi_{i(\alpha)(\beta)}$ = tweede covariante afgeleide van φ_i.

[1]) Mathem. Ann. 54, (1901), p. 138.

De vraag naar *alle* projectieve invarianten dezer tensoren brengt een zeer ingewikkeld algebraïsch probleem tot uitdrukking. (Volgens de algemeene eindigheidsstelling van HILBERT bestaat er een *eindig* aantal invarianten zoodanig, dat iedere verdere invariant geheel en rationaal door deze kan worden uitgedrukt).

Bij de hier gebruikte toepassingen wordt het probleem eenvoudiger, omdat men twee vrij beperkende eischen stelt: in de theorie van EINSTEIN wordt geëischt, dat de veldwetten differentiaalvergelijkingen van ten hoogste de tweede orde worden; in de theorie van WEYL moeten de uit de tensoren (4) te vormen werkingsfuncties ook invariant zijn tegenover zoogenaamde schaaltransformaties.

Wij zullen eerst het tweede geval behandelen.

§ 2. *De theorie van* WEYL.

In de door WEIJL gegeven uitbreiding van de algemeene relativiteitstheorie moet de uit de 5 tensoren (4) geconstrueerde invariant absoluut invariant zijn tegenover schaaltransformaties. Deze transformaties worden gegeven door

$$g'_{ik} = \lambda g_{ik} \qquad \varphi'_i = \varphi_i - \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_i}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

waaruit men nog overeenkomstige vergelijkingen voor $R'_{ik,\alpha\beta}$, $\varphi'_{i(\alpha)}$ en $\varphi'_{i(\alpha)(\beta)}$ afleidt. De eisch $\mathfrak{W}' = \mathfrak{W}$ voor elke λ reduceert dan ten eerste het aantal 5 der tensoren (4) tot 4 schaalinvariante tensoren:

$$\left.\begin{array}{lll}
g_{ik} & = \text{metrische fundamentaaltensor} & (g'_{ik} = \lambda\, g_{ik}) \\
f_{ik} & = \text{electromagnetisch veld} & (f'_{ik} = f_{ik}) \\
{}^*F_{ik,\alpha\beta} & = \text{richtingskromming} & ({}^*F'_{ik,\alpha\beta} = \lambda\, {}^*F_{ik,\alpha\beta}) \\
E_{ik,\alpha} & \multicolumn{2}{l}{= f_{ik(\alpha)} - \tfrac{1}{2}\left(f_{\alpha k}\varphi_i + f_{i\alpha}\varphi_k + 2 f_{ik}\varphi_\alpha - g_{\alpha i} f_{\beta k}\varphi^\beta - g_{\alpha k} f_{i\beta}\varphi^\beta\right)} \\
 & & (E'_{ik,\alpha} = E_{ik,\alpha}).
\end{array}\right\} \quad . \quad (6)$$

Ten tweede geeft hier de in vergelijking met $\mathfrak{W} = W\sqrt{g}$ iets algemeenere vergelijking $\mathfrak{W} = W g^h$, waarbij W geen factor g meer bevat en geheel rationaal van den graad n_2, n_3, n_4 in de f_{ik}, ${}^*F_{ik,\alpha\beta}$, $E_{ik,m}$ is, voor deze getallen n_2, n_3 en n_4 de vergelijking $2n_2 + 2n_3 + 3n_4 = 4$. Eischt men dus, dat $\mathfrak{W}$ een geheele rationale functie van de drie laatste tensoren van (6) wordt, dan moet $n_4 = 0$ zijn en voor n_2 en n_3 blijven slechts de drie mogelijkheden (2,0), (1,1) en (0,2).

Men kan dan bewijzen[1]), dat slechts de volgende zes werkingsfuncties te voorschijn komen:

---

[1]) R. WEITZENBÖCK, Wiener Ber. 129, (1920), p. 683 en p. 697; dito, 130, (1921), p. 15.

$$\left.\begin{array}{l}
\mathfrak{W}_1 = \sum\limits_{ik} f_{ik} f_{i'k'} = 2\,(f_{12} f_{34} + f_{13} f_{42} + f_{14} f_{23}) \\
\mathfrak{W}_2 = f_{ik} f^{ik} \sqrt{g} \\
\mathfrak{W}_3 = \dfrac{1}{\sqrt{g}} \sum\limits_{ik} \sum\limits_{lm} {}^*F_{ik,lm}\, {}^*F_{i'k',l'm'} \\
\mathfrak{W}_4 = \sum\limits_{ik} {}^*F^{oo,\lambda\mu}_{ik,oo}\, {}^*F_{i'k',\lambda\mu} \\
\mathfrak{W}_5 = \left({}^*F^{oo,ik}_{ik,oo}\right)^2 \sqrt{g} \\
\mathfrak{W}_6 = {}^*F^{ik,lm}\, {}^*F_{ik,lm} \sqrt{g}
\end{array}\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Wij maken hierbij de volgende opmerkingen[1]). $\mathfrak{W}_1$ en $\mathfrak{W}_4$ komen als werkingsfuncties niet in aanmerking, omdat hare variaties identiek nul worden, wat door R. BACH is bewezen[2]). $\mathfrak{W}_2$ is de werkingsfunctie van MAXWELL, bij WEYL I genoemd[3]). Ook $\mathfrak{W}_5 = F^2\sqrt{g}$ wordt door WEYL gebruikt.

In plaats van $\mathfrak{W}_3$ kan men ook de invariant

$$W_3' = {}^*F_{ik}\,{}^*F^{ik} \quad , \quad \mathfrak{W}_3' = W_3' \sqrt{g} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

gebruiken; wij hebben namelijk

$$\mathfrak{W}_3 = -\mathfrak{W}_3' + \tfrac{1}{4}\mathfrak{W}_2 + \tfrac{1}{4}\mathfrak{W}_5 + \mathfrak{W}_6 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

De variaties van $\mathfrak{W}'_3$ en $\mathfrak{W}_6$ werden berekend door W. PAULI[4]) en R. BACH[2]).

§ 3. *De theorie van* EINSTEIN.

Hier is $\mathfrak{W} = W\sqrt{g}$ en W is gevormd uit de tensoren (4) en wel rationaal in de g_{ik}, geheel rationaal in de overige vier tensoren.

Varieeren wij de g_{ik} alleen, dan verkrijgen wij de gravitatievergelijkingen $\mathfrak{W}^{ik} = 0$; de variatie van φ_i brengt de gegeneraliseerde vergelijkingen van MAXWELL $\mathfrak{w}^i = 0$ te voorschijn. Deze „tensordichtheden" worden voorgesteld door de variatie-afgeleiden van LAGRANGE[5])

$$\mathfrak{W}^{ik} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g_{ik}} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g_{ik,\alpha}}\right) + \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\, \partial x_\beta}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g_{ik,\alpha\beta}}\right) \quad . \; . \; . \quad (10)$$

$$\mathfrak{w}^i = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \varphi_i} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \varphi_{i,\alpha}}\right) + \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha\, \partial x_\beta}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \varphi_{i,\alpha\beta}}\right) \quad . \; . \; . \quad (11)$$

---

[1]) H. WEYL, Phys. Zeitschr., 22, (1921), p. 473.

[2]) R. BACH, Mathem. Zeitschr. 9, (1921), p. 124.

[3]) H. WEYL, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., (1921), p. 268.

[4]) W PAULI, Phys. Zeitschr., 20, (1919), p. 457; Verhdl. d. Deutsch. Phys. Ges. 21, (1919), p. 742.

[5]) D. HILBERT, Göttinger Nachr. 20. 11. 1915.
R. WEITZENBÖCK, Wiener Ber. 130, (1921), p. 15.

Berekenen wij deze variatie-afgeleiden en eischen wij, dat zij afgeleiden van ten hoogste de tweede orde bevatten, dan verkrijgen wij slechts de drie volgende gevallen:

A. W bevat $R_{ik,\alpha\beta}$ lineair, geen $\varphi_{i(\alpha)}$ en geen $\varphi_{i(\alpha)(\beta)}$:

$$W = A\,(g_{ik}\ .\ \varphi_i\ ,\ R_{ik,\alpha\beta})\,; \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

B. W bevat $\varphi_{i(\alpha)(\beta)}$ lineair, geen $R_{ik,\alpha\beta}$ en geen $\varphi_{i(\alpha)}$:

$$W = B\,(g_{ik}\ ,\ \varphi_i\ ,\ \varphi_{i\,(\alpha)\,(\beta)})\,; \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

C. W bevat geen $R_{ik,\alpha\beta}$ en geen $\varphi_{i(\alpha)(\beta)}$:

$$W = C\,(g_{ik}\ ,\ \varphi_i\ ,\ \varphi_{i(\alpha)})\,. \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

Wij behandelen achtereenvolgens deze drie gevallen. In het geval A is het mogelijk aan te toonen, dat wij slechts twee invarianten verkrijgen:

$$A_1 = R = g^{ik} R_{ik} \quad , \quad A_2 = R_{ik}\,\varphi^i\,\varphi^k \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

A_1 is de door EINSTEIN gebruikte R.

In het geval B verkrijgen wij drie invarianten:

$$B_1 = \varphi^{\;i}_{o\,(\alpha)\,(i)}\,\varphi^\alpha \quad , \quad B_2 = \varphi^{\;o\alpha o}_{io\,(\alpha)}\,\varphi^i \quad , \quad B_3 = \varphi_{i\,(\alpha)\,(\beta)}\,\varphi^i\,\varphi^\alpha\,\varphi^\beta . \quad (16)$$

De naast B_1 nog mogelijke uitdrukking $B'_1 = \varphi^{\;i}_{o\,(i)\,(\alpha)}\,\varphi^\alpha$ kan met behulp van B_1 en A_2 uitgedrukt worden:

$$B_1 - B'_1 = \varphi^{\;i}_{o\,(\alpha)\,(i)}\,\varphi^\alpha - \varphi^{\;i}_{o\,(i)\,(\alpha)}\,\varphi^\alpha = -R_{\alpha\beta}\,\varphi^\alpha\,\varphi^\beta = -A_2 \quad (17)$$

Ingewikkelder is het geval C. Hier is het aantal invarianten zeer groot: het opsporen van alle invarianten komt neer op de berekening van een volledig systeem van orthogonale invarianten van een quaternaire lineaire vorm φ_i en een dito (asymmetrische) bilineaire vorm $\varphi_{i(\alpha)}$. Dit is een tot nog toe onopgelost vraagstuk. Wij wijzen op enkele van de eenvoudigste invarianten C. Bevat in de eerste plaats C geen $\varphi_{i(\alpha)}$, dan hebben wij als eenige invariant

$$C_1 = \varphi = \varphi_i\,\varphi^i = g^{ik}\,\varphi_i\,\varphi_k \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

Wanneer C de $\varphi_{i(\alpha)}$ lineair bevat, dan verkrijgen wij twee invarianten

$$C_2 = \varphi_{i(\alpha)}\,\varphi^i\,\varphi^\alpha \quad , \quad C_3 = \varphi^{\;i}_{o\,(i)} = \frac{1}{\sqrt{g}}\,\frac{\partial\,(\varphi^i \sqrt{g})}{\partial x_i} \quad \ldots \quad (19)$$

De werkingsfunctie $C_3 \sqrt{g}$ geeft geen bijdrage tot de veldwetten, omdat $C_3 \sqrt{g}$ een divergentie is.

Van de in $\varphi_{i(\alpha)}$ kwadratische invarianten C noemen wij slechts nog

$$C_4 = 2\,(\varphi_{i(\alpha)}\,\varphi^{i(\alpha)} - \varphi_{i(\alpha)}\,\varphi^{\alpha(i)}) = f_{ik} f^{ik}; \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

hier geeft f_{ik} het electromagnetische veld en $C_4 \sqrt{g}$ is de werkingsfunctie van MAXWELL.

Stellen nu $f_\sigma(\varphi)$ polynomia van φ voor (vergelijking 18)) met constante coefficienten, dan heeft de meest algemeene werkingsfunctie de gedaante

$$\mathfrak{W} = [f_0(\varphi) + f_1(\varphi) A_1 + f_2(\varphi) A_2 + f_3(\varphi) B_1 + f_4(\varphi) B_2 + f_5(\varphi) B_3 + C] \sqrt{g} \quad (21)$$

waarbij C een geheele rationale functie van invarianten (14) voorstelt.

Van deze werkingsfunctie uitgaande, zouden nu de veldvergelijkingen af te leiden zijn. Dit is tot nu toe slechts voor de meest eenvoudig invarianten doorgevoerd.

Natuurkunde. — G. HERTZ: *„Over de aanslag- en ionisatiespanningen van neon en argon".*

(Aangeboden door de Heeren P. EHRENFEST en J. P. KUENEN).

Het is bekend, dat edelgassen en metaaldampen bij botsing met langzame electronen zich zeer eenvoudig gedragen. Er kan hier slechts éene wijze van energieuitwisseling tusschen electronen en atomen optreden, n.l. die, waarbij de overgedragen energie gebruikt wordt, om het botsende atoom in een hoogeren quanteuzen toestand te brengen. De electronen kunnen derhalve bij botsing tegen de atomen slechts zeer bepaalde energiequanta aan deze overdragen, welke, volgens de theorie van BOHR, in onmiddellijk verband staan met de spectrale reeksen van het atoom. Bij een groot aantal metaaldampen is deze quanteuze energieoverdracht reeds onderzocht en de betrekking tot de optische spectra aangetoond. Voor de edelgassen zijn alleen bij helium nauwkeurige metingen verricht [1]), op grond waarvan het aan FRANCK gelukte, het systeem der spectrale reeksen van helium volledig te maken en den samenhang tusschen het orthohelium- en parhelium-spectrum aan te geven. Voor neon en argon zijn weliswaar verschillende waarnemingen verricht [2]), maar de resultaten zijn voor het meerendeel onnauwkeurig en gedeeltelijk met elkander in strijd. Behalve in de groote gevoeligheid der edelgassen voor sporen van verontreinigingen, waarvan de aanslag- en ionisatiespanning bijna altijd beneden die van het edelgas liggen, schijnt de oorzaak voor deze tegenstrijdige resultaten hoofdzakelijk daarin te liggen, dat het rendement van de onelastische botsingen in de edel-

---

1) F. HORTON en A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London (A) **95**, 408, 1919.
J. FRANCK en P. KNIPPING, Zeitschr. f. Physik, **1**, 320, 1920.
K. T. COMPTON, Phil. Mag. **40**, 553, 1920.

2) F. HORTON en A. C. DAVIES, Proc. Roy. Soc. London, (A), **97**, 1, 1920 en **98**, 124. 1920.
G. STEAD en P. S. GOSLING, Phil. Mag. **40**, 413, 1920.
H. C. RENTSCHLER, Phys. Rev. **14**, 503, 1913.
G. DÉJARDIN, C. R. **172**, 1347, 1921.

gassen veel kleiner is dan bij metaaldampen, zoodat de methoden, welke bij de laatste tot goede resultaten leiden, hier niet toegepast kunnen worden. Om tot betrouwbare resultaten te komen, scheen het mij daarom noodig, de methoden voor het onderzoek der quanteuze energieoverdracht tusschen electronen en atomen te verfijnen, en aan te vullen door een methode, die ook bij onelastische botsingen met gering rendement een juiste onderscheiding tusschen lichtemissie en ionisatie toelaat.

De tot heden toegepaste methoden, ter bestudeering der quanteuze energieafgifte bestaan daarin, dat hetzij de, vanaf een bepaalde spanning, optredende straling of ionisatie, hetzij het verschijnsel, dat de botsende electronen energie verliezen, als kenteeken voor het optreden van onelastische botsingen gebruikt wordt. Men verkrijgt zoodoende steeds krommen, in welke de verschillende energietrappen als knikken te voorschijn komen; een nauwkeurige meting hiervan is, vooral bij de hoogere energietrappen, dikwijls moeilijk. Het scheen mij daarom gewenscht, als kriterium voor de quanteuze energieoverdracht een kenteeken te gebruiken, dat onmiddellijk na het overschrijden van de kritische spanning weer verdwijnt en bijgevolg de afzonderlijke energietrappen als scherpe maxima te voorschijn doet treden. Een dergelijk kenteeken is het optreden van electronen met de snelheid nul. Zoodra n.l. een electron precies de voor den aanslag van een bepaalden quanteuzen overgang benoodigde energie bezit, kan het zijn geheele energie bij de botsing verliezen en als electron met de snelheid nul achterblijven. Bezit het echter een grootere energie, dan behoudt het na de botsing het overschot en blijft als electron met een weliswaar kleinere, maar toch van nul verschillende, snelheid achter. Laat men dus electronen van een bepaalde snelheid treden in een ruimte, waarin ze met atomen van een edelgas botsen, dan zullen alleen dan electronen van de snelheid nul optreden, wanneer de energie van de electronen nauwkeurig gelijk is aan den arbeid, die noodig is voor den aanslag van een quanteuzen overgang. Zet men dus het aantal electronen die met de snelheid nul achterblijven uit als functie van de versnellende spanning, dan moet men bij iedere spanning, welke overeenkomt met een energiequantum, dat bij een botsing van electronen overgedragen kan worden, een scherp maximum verkrijgen. Tengevolge van de niet te vermijden snelheidsverdeeling der electronen is het niet mogelijk het aantal electronen, die rigoureus een snelheid nul hebben, te bepalen. Daarom zal men als functie van de spanning uitzetten het aantal van die electronen, waarvan de snelheid beneden een bepaalde kleine waarde (bij onze metingen meestal 0.2 Volt) ligt.

De metingen volgens dit principe werden op de volgende wijze uitgevoerd:

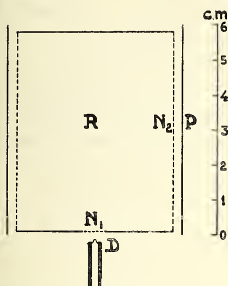


Fig. 1.

De van een korten gloeidraad D uit Wolfram (Fig. 1) uitgaande electronen, treden na versnelling door een electrisch veld, door het gaas N_1 de veldvrije ruimte R binnen, waar ze met de atomen van een edelgas botsen. Een deel van de electronen gaat na talrijke botsingen door het cylindrisch gaas N_2, tegenover welk gaas een eveneens cylindrische vangplaat P is aangebracht. (De cylindrische opstelling van N_2 en P bleek voordeelig te zijn, hoewel met een apparaat met twee evenwijdige gaasjes en een vlakke opvangplaat ook goede resultaten verkregen werden). Legt men nu tusschen N_2 en P een kleine vertragende spanning aan, dan worden alle electronen, welker snelheid met kleinere spanningen overeenkomt, teruggehouden. Van de snellere electronen zal eveneens een zeker gedeelte door het zwakke tegenveld teruggehouden worden, maar dit gedeelte neemt, zooals bij nadere beschouwing blijkt, met toenemende snelheid zeer sterk af. Het verschil van den op de plaat aankomenden electronenstroom met of zonder het kleine tegenveld geeft dus een maat voor het aantal electronen, dat ongeveer de snelheid nul heeft. Om dit verschil met groote nauwkeurigheid te kunnen meten, werd een inrichting gekozen, welke het mogelijk maakte, het tegenveld afwisselend in- en uit te schakelen; het deel van den potentiometer, waarvan de kleine tegenspanning afgetakt was, kon namelijk door een kwikcontact in vacuum kort gesloten worden. Door afwisselende aflezing van den uitslag met en zonder tegenveld kon het verschil nauwkeurig gemeten en een fout tengevolge van een mogelijk verloopen van het nulpunt uitgeschakeld worden. Verder kan men zich ook van een langzame verandering in de electronen-emissie van den gloeidraad onafhankelijk maken, door het gemeten verschil te deelen door den totalen uitslag. Voor de bruikbaarheid der methode is de grootst mogelijke zuiverheid van de metaaloppervlakken van belang, daar geringe verontreinigingen reeds Volta-potentiaalverschillen van de grootte-orde der kleine tegenspanning kunnen veroorzaken. Het gebruikte koper was onmiddellijk voor het samenstellen en insmelten van het apparaat met salpeterzuur schoongebeten. Het geheele apparaat was op een vrij groote glazen voet gemonteerd, zooals bij gloeilampen gebruikt wordt, zoodat het zonder te hooge verwarming der

metaaldeelen in een glazen ballon ingesmolten kon worden. Het werd 6 uur lang in hoogvacuum op 400° verhit; hierna vertoonde het koper, ook al was het tevoren nog op enkele plaatsen een weinig aangeloopen, een volkomen zuiver metallisch oppervlak.

Als voorbeelden van de resultaten van dergelijke metingen zijn in figuren 2 tot 4 krommen weergegeven, welke opgenomen zijn in neon van 0,51 m.m., in een $30^0/_0$ helium bevattend neon-heliummengsel van 0,56 m.m. en in argon van 0,36 m.m. druk. Vooral uit fig. 3 ziet men de bruikbaarheid der methode. Ondanks het

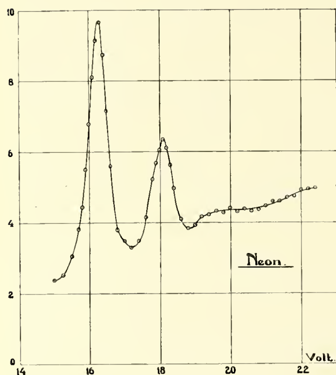


Fig. 2.

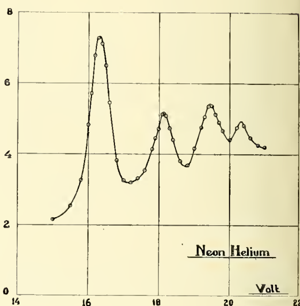


Fig. 3.

betrekkelijk kleine heliumgehalte treden de beide eerste aanslagspanningen van helium, ofschoon ze boven de sterke aanslagspanningen van neon liggen, als twee scherpe maxima op een afstand van 0.8 Volt te voorschijn. Deze maxima werden gebruikt om de absolute waarde van de aanslagspanningen van neon te verkrijgen, waarbij als grondslag de door Franck en Knipping[1]) gemeten waarde van 20.45 Volt voor de laagste aanslagspanning van helium gebruikt werd. De zoo verkregen waarden bleken in hooge mate onafhankelijk van de omstandigheden van de proefneming.

Voor de meting van de ionisatiespanning leent deze methode zich in het geheel niet. Hier kan n.l. na een ioniseerende botsing, ook wanneer de energie van het botsende electron grooter is geweest dan de ionisatiearbeid, het botsende electron of wel het electron,

3) J. Franck en P. Knipping, l.c.

dat door de botsing uit het atoom is vrij gemaakt, de snelheid nul hebben. Daar bovendien het rendement voor ioniseerende botsingen in het begin blijkbaar sterk met aangroeiende spanning toeneemt, komt er hier geen maximum maar slechts een stijging in de kromme te voorschijn, welke bovendien nog door de positieve ionen wordt beïnvloed en geen nauwkeurige bepaling van de ionisatiespanning veroorlooft. Daarom werd voor de meting van de ionisatiespanning voor enkele metingen de gebruikelijke schakeling met een sterk tegenveld tusschen N_1 en P gebruikt; de meeste waarnemingen werder echter verricht volgens een nieuwe methode, waarbij een zeer betrouwbaar kriterium voor het eerste optreden van de ionisatie wordt toegepast. Daartoe werd in de veldvrije



Fig. 4.

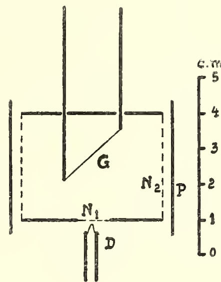


Fig. 5.

ruimte R een tweede, zeer dunne gloeidraad G van den in figuur 5 voorgestelden vorm geplaatst, waarvan het positieve einde (in de figuur links) met de wanden van R verbonden was, zoodat het veld om den draad, dat bovendien wegens de geringe dikte van den draad tot de onmiddellijke omgeving ervan beperkt blijft, de van D afkomstige electronen in geen geval kan versnellen. Deze gloeidraad werd zoo hoog verhit, dat de electronenstroom die van den draad naar den metalen wand vloeit, door de ruimtelading begrensd was. Zoolang de energie van de van D komende electronen niet voldoende is voor de vorming van positieve ionen, hebben zij in het geheel geen invloed op de grootte van den van G uitgaanden electronenstroom. Ook een eventueel fotoelectrisch effect kon, nog daarvan afgezien dat het zeer klein is, geen invloed hebben op de

grootte van dezen door de ruimtelading begrensden electronenstroom. Zoodra echter positieve ionen worden gevormd, en eenige daarvan

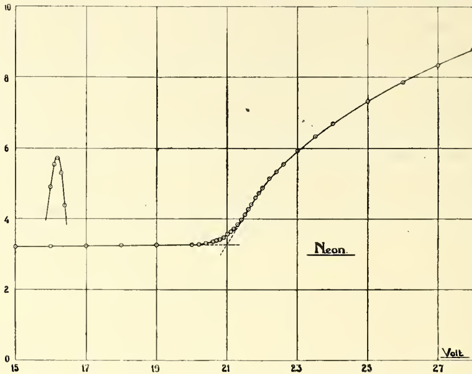


Fig. 6.

in de nabijheid van G komen, wordt de ruimtelading gedeeltelijk opgebeven, en de van G uitgaanden stroom stijgt plotseling. De

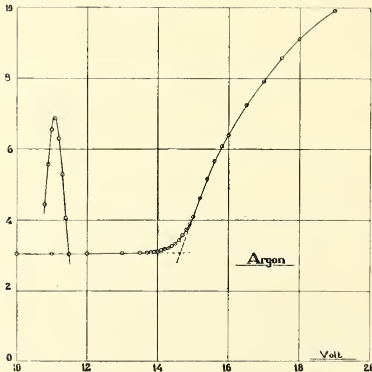


Fig. 7.

figuren 6 en 7 toonen de resultaten van dergelijke metingen in neon en argon. Men ziet, dat bij het passeeren van de lagere aanslagspanningen ook niet de geringste discontinuiteit in de kromme is waar te nemen, terwijl bij de ionisatiespanning de stroom plotseling sterk begint te stijgen. Om de absolute waarde van de ionisatie-

spanning te verkrijgen werd tegelijkertijd met behulp van N_2 en P, volgens de boven besproken methode, het maximum, dat met de eerste aanslagspanning overeenkomt, opgenomen, hetgeen eveneens in de figuren is aangegeven. Hierbij moet dan nog in aanmerking genomen worden, dat dit maximum een weinig verschilt ten opzichte van de spanning, waarbij onelastische botsingen optreden, namelijk het bedrag gelijk aan de kleine tegenspanning (hier 0.2 Volt). Er moge nog vermeld worden, dat de gemeten stroom bij deze proeven ongeveer het 30-voudige van den van D uitgaanden electronenstroom was, zoodat op deze manier een nauwkeurige meting van de ionisatiespanning reeds met een niet zeer gevoelig wijzerinstrument mogelijk is.

Resultaten: Uitgaande van de waarde 20.45 Volt voor de laagste aanslagspanning van helium, werden bij neon twee vrij geprononceerde aanslagspanningen geconstateerd bij 17.35 en 19.15 Volt, voor de ionisatiespanning van neon werd 22.2 Volt gevonden; bij argon twee aanslagspanningen bij 12.25 en 13.7 Volt, een minder duidelijke bij 14.7 Volt; de ionisatiespanning bij 16.0 Volt.

Bij de zeer gecompliceerde structuur van het optische spectrum van neon schijnt het optreden van discrete vrij geprononceerde aanslagspanningen op het eerste gezicht verrassend. Teekent men echter het door PASCHEN [1]) opgestelde reeksenschema van neon (fig. 8) in een schema op de door BOHR aangegeven wijze, dan ziet men direct, dat de gevonden waarden in zeer goede overeenstemming met de

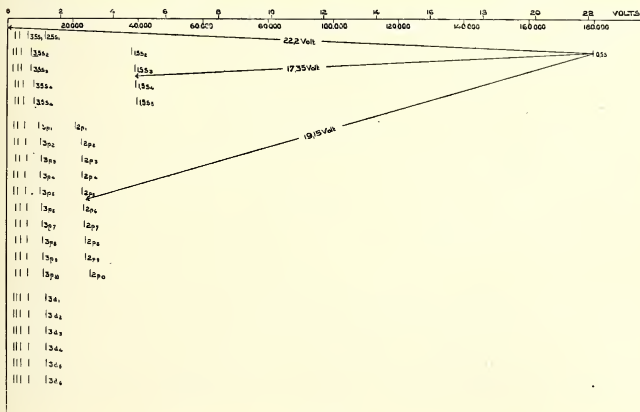


Fig. 8.

[1]) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. 60, 405, 1919.

optische metingen zijn. In het schema is de met den normaaltoestand overeenkomende en door mij als 0.5 s aangeduide term bijgevoegd, de waarde van dezen term is uit de ionisatiespanning berekend. Op dezen term 0.5 s volgt vooreerst een groep van vier termen van het type 1.5 s; deze liggen dicht bij elkander binnen een gebied, dat in Volts uitgedrukt, kleiner dan 0.2 Volt is, en kunnen daardoor bij de metingen met botsende electronen niet opgelost worden. Vervolgens komt een groep van 2 p termen, waarvan het meerendeel weer binnen 0.1 Volt ligt. Hierop volgen dan, ongeveer 1 Volt hooger, de $3d$-termen. De verder optredende termen volgen elkander op afstanden van hoogstens eenige honderdsten Volts, zoodat de methode der electronenbotsingen niet voldoende is om ze op te lossen doch men slechts een „continu spectrum" kan constateeren. Vergelijkt men hiermede nu de in fig. 3 weergegeven kromme, dan vindt men daarin het reeksensysteem duidelijk terug. Het eerste maximum komt overeen met de groep der quanteuze overgangen 0.5 s—1,5 s, het tweede met de groep 0.5 s—2 p, en dan volgt op den afstand van ongeveer 1 Volt het als gevolg van het geringe oplossend vermogen continu schijnende spectrum der overgangen naar hoogere quantatoestanden. Ook quantitatief is de overeenstemming goed, zooals men ziet in fig. 8, waar de met electronenbotsingen waargenomen quanteuze overgangen door pijlen zijn aangegeven, waarvan de projectie op de abscissenas gelijk is aan de waargenomen waarde van den aanslag — resp. ionisatiespanningen. Men ziet dus, dat door toevoeging van den term 0.5 $s = 179800 \pm 1000$ het reeksenschema van neon volledig is geworden. Voor een resonantiespanning van 11.8 Volt en ionisatiespanningen bij 16.7 en 20 Volt, welke waarden Horton en Davies [1]) uit hun proeven afleidden, is in dit reeksensysteem geen plaats, bij mijn metingen was ook in het geheel geen aanduiding voor het optreden van resonantie of ionisatie bij deze spanningen. Daarentegen zijn de proeven van dezelfde onderzoekers over de lichtopwekking in neon door botsing van electronen [2]) in goede overeenstemming met de conclusies, die men uit het aangevulde schema kan afleiden. Zooals men nl. zonder meer uit de figuur kan aflezen, moeten vanaf 19.2 Volt de lijnen van de hoofdreeks eerst alleen optreden, daarna moeten vanaf ongeveer 20.2 Volt de lijnen van de bijreeksen langzamerhand er bij komen, terwijl eerst boven de ionisatiespanning het geheele spectrum kan worden uitgestraald. Horton en Davies vonden nu inderdaad, dat bij 20 Volt

[1]) F. Horton en A. C. Davies, l.c.

[2]) F. Horton en A. C. Davies, Phil. Mag. **41**, 921, 1921.

alleen de lijnen van de hoofdreeks en eerst bij 22.8 Volt het geheele spectrum uitgestraald wordt.

Het zou van belang zijn, vast te stellen, of er bij neon misschien ook termen zijn, die overeenkomen met metastabiele toestanden, zooals FRANCK deze bij helium en kwikzilver heeft gevonden [1]. Hiertoe zou het echter noodig zijn, de verschillende termen werkelijk te scheiden, en daarvoor is het oplossend vermogen van de methode der electronenbotsingen nog niet voldoende. Metingen met de gebruikelijke schakeling voor het aantoonen van fotoelectrische straling toonden, zooals te verwachten was, bij beide waargenomen aanslagspanningen het optreden van fotoelectrisch werkzame straling aan.

Zooals boven reeds vermeld, treden bij *argon* eveneens twee aanslagspanningen op (bij 12.25 en 13.7 Volt) en een minder duidelijke bij 14.7 Volt, waaraan zich een niet opgeloste reeks van energietrappen aansluit. Ook hier zullen de schijnbaar scherpe aanslagspanningen wegens de gecompliceerdheid van het argonspectrum zeker wel overeenkomen met niet opgeloste groepen van dicht bij elkander liggende termen. Daar het argonspectrum nog niet in reeksen is opgelost, is een vergelijking hier nog niet mogelijk. Neemt men voor het spectrum van argon een dergelijken bouw aan als voor neon, dan zijn, uitgaande van de gemeten waarden voor aanslag- en ionisatiespanningen, de volgende gemiddelde waarden voor de eerste groepen van termen te verwachten:

$$
\begin{aligned}
0.5\ s &= 130000 \pm 1000 \\
1.5\ s &\sim 30400 \\
2\ p &\sim 18600 \\
\text{hoogere termen} &< 10500
\end{aligned}
$$

De door NISSEN [2]) berekende reeksentermen passen niet in dit schema. Ook het feit, dat volgens NISSEN lijnen van de roode en blauwe argonspectra als leden van dezelfde reeks beschouwd worden, terwijl toch de voorwaarden voor het opwekken dezer beide spectra verschillend zijn, pleit mijns inziens tegen de juistheid van de door hem berekende termen.

Overigens zal men bij argon mogelijkerwijze nog meer complicaties kunnen verwachten dan bij neon. Het door PASCHEN [3]) gevonden feit, dat voor een deel van de neonreeksen de grenzen om een constant bedrag verschoven liggen in vergelijking met de andere

---

1) J. FRANCK, Phys. Zeitschr. **22**, 388, 1921.
2) K. A. NISSEN, Phys. Zeitschr. **21**, 25, 1920.
3) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. **63**, 201, 1920.

reeksen, is door GROTRIAN [1]) verklaard met behulp van het L-doublet van neon. Hij heeft er ook reeds op gewezen, dat men voor argon verwachten moet, dat de meervoudige M-grenzen zich op analoge wijze zullen kenbaar maken.

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips
Eindhoven. *Gloeilampenfabrieken.*

---

[1]) W. GROTRIAN, Zeitschr. f. Phys. **8**, 116, 1921.

Bacteriologie. — J. W. JANZEN en L. K. WOLFF: „*Studies over den bacteriophaag van* D'HERELLE".

(Aangeboden door de Heeren C. EYKMAN en C. H. H. SPRONCK).

IV. *Over de verhouding tusschen bacteriophaag en resistente bacteriën.*

D'HERELLE deelt in zijn boek mede, dat wanneer men bij een dikke emulsie van bacteriën een zwakke bacteriophaag voegt, deze na eenigen tijd uit de suspensie is verdwenen.

Hij zegt verder dat het schijnt dat de bacteriophaag ook in de bacteriën binnendringt, maar dat, nu de vermeerdering der bacillen niet kon plaats vinden, de bacterie den bacteriophaag weerstaat, die in vivo vernietigd wordt. Het leek ons van belang dit verschijnsel nog eens nauwkeurig na te gaan; we hebben hiervoor gebruikt enkele typhusbacteriophagen en een resistente en een niet resistente typhusstam uit onze verzameling.

Ons is gebleken, dat de verdwijning van de bacteriophaag, zooals D'HERELLE dit beschrijft voor dikke emulsies, ook plaats vindt in de gewone dunne emulsies, nu niet van normale maar van resistente bacillen. We hebben verder gevonden, dat oude niet resistente bacillen, die door hun ouderdom niet opgelost worden door den bacteriophaag, deze wel absorbeeren; er treedt echter in dit geval pas vermeerdering van den bacteriophaag op, als de bacteriën zich gaan deelen en dus jong worden.

Enkele van de vele door ons gedane proefreeksen over dit onderwerp mogen hier volgen.

Proefreeks I.

Resistente stam = T 20. Niet resistente stam = T Wi.

Bepaling van het aantal bacteriophaag-kiemen door telling van het aantal eilandjes (op agarplaten).

Bacteriophaag Wi,

Toevoeging aan gelijk troebele suspensies in bouillon van T 20 en T Wi van gelijke hoeveelheden bacteriophaag Wi.

Aantal bacteriophaagkiemen per cM^3.

	T 20	T Wi.
Direct	(18 milliard)	18 milliard
1/4 uur	0.6 „	0.28 „
3/4 uur	2.4 „	ontelbaar
1 1/2 uur	0 8 „	ontelbaar
24 uur	0.02 „	

Een tweede proef nu met T Sm in plaats van T Wi leverde een analoog resultaat.

	T 20	T Sm.
Direct	(30 milliard)	30 milliard
na 1/4 uur	1.7 „	4 „
na 1 uur	4 „	100 „
na 24 uur	1.8 „	ontelbaar

Na een week was bij de resistente stam het aantal bacteriophaagkiemen ongeveer gelijk aan het aantal na 24 uur gevonden; bij de niet resistente stam was het nog sterk vermeerderd.

De geringe toename in vergelijking met het aantal na 1/4 bij de resistente stam na 3/4 uur respectievelijk 1 uur hebben wij geregeld gevonden; de verklaring hiervan lijkt ons als volgt: ook de resistente stam heeft enkele zwakkere nakomelingen, die door den bacteriophaag opgelost kunnen worden; vandaar een vermeerdering van den bacteriophaag, die nu gevangen wordt door de sterkere broeders.

Het gelukt gemakkelijk den bacteriophaag te vernietigen, indien men slechts enkele keeren overent van het mengsel bacteriophaag-resistente stam in nieuwe bouillon.

I. 1e enting bacterophaagkiemen	60 milliard per cM^3
2e „ „	24 „ „ „
3e „ „	1/4 „ „ „
4e „ „	verdwenen?
5e „ „	verdwenen

II. 1e enting bacterophaagkiemen	18 milliard per cM^3
2e „ „	0 02 „ „ „
3e „ „	verdwenen

Eindelijk nog een proef met oude niet resistente bacillen.
A. 14 dagen oude bacillen *Sm* in bouillon.
B. 6 uur oude bacillen *Sm* ,, ,,

A.	B.
Direct (30 milliard)	30 milliard
na 1/4 uur 4 „	6 „
na 3/4 „ 2 „	800 „
na 2 „ 32000 „	ontelbaar

Onze resistente typhusbacillen verliezen ook na zeer herhaalde overenting niet hun resistentie, in tegenstelling met wat D'HERELLE hierover in zijn boek vertelt (blz. 67).

V. Over groote en kleine eilandjes.

O. BAIL en T. WATANABE hebben medegedeeld dat bij het uitstrijken van een mengsel bacteriophaag en bacteriekulturen op agarplaten de eilandjes niet altijd even groot zijn, maar af en toe groote, middelsoort en kleine worden gevonden.

Zij hebben getracht deze eilandjes rein te kweeken; zij zeggen dat hun dit voor de kleine eilandjes gelukt is, niet echter voor de groote.

Ook ons was dit verschijnsel reeds voor de mededeeling van BAIL opgevallen, en wij hebben getracht deze groote en kleine eilandjes vormende bacteriophagen van elkander te isoleeren; dit is ons evenwel niet gelukt. Wij hebben echter geconstateerd, dat in onze gevallen dit ook niet mogelijk kon zijn, daar een bacteriophaag, die tegenover den eenen typhusstam uitsluitend groote eilandjes gaf, tegenover een anderen typhusstam uitsluitend kleine eilandjes maakte en tegenover een derde zoowel groote als kleine. Wij gelooven dan ook, dat de verklaring van BAIL en WATANABE niet de juiste is, maar dat het verschil in grootte der eilandjes moet gezocht worden in een verschillende virulentie ten opzichte van de verschillende stammen. Groote eilandjes beduiden krachtige werking tegenover

den typhusstam; kleine zwakkere werking. Ditzelfde is ook gebleken in een nog te publiceeren onderzoek in ons laboratorium van Dr. KROPVELD over staphylocokken-bacteriophagen.

Bacteriophaag W i geeft tegenover T W i steeds groote en kleine eilandjes.

Kleine en groote eilandjes worden ieder afzonderlijk 9 keer over geënt, terwijl bij de reeks kleine steeds kleine eilandjes, bij de reeks groote steeds groote eilandjes voor overenting werden gebruikt.

Ook de laatste overenting van beide gaf steeds weer een mengvorming van groote en kleine eilandjes.

Ten slotte hebben wij beide bacteriophagen W i groot [10] en W i klein [10] geprobeerd ten opzichte van 4 typhusstammen.

Bij beide bacteriophaagstammen kregen wij volkomen hetzelfde resultaat, dat hier slechts één keer volgt.

1. Opheldering.		2. Remming.	3. Eilandvorming.
Typhus 9	++++	++++	++++ zeer groote eilanden.
Typhus 17	+++	++++	++++ groote eilanden.
Typhus 27	—	±	++++ zeer kleine eilanden.
Typhus Wi	++++	++++	++++ groote en kleine eilandjes.

Laboratorium voor de Gezondheidsleer.

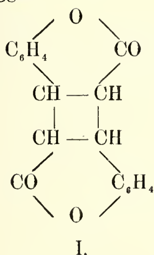
Amsterdam, Mei 1922.

Scheikunde. — A. W. K. DE JONG, Correspondent der Afdeeling: *„De Biscumaarzuren"*.

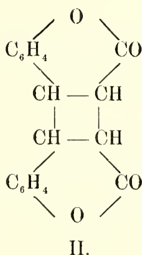
Vroeger [1]) werd medegedeeld, dat het belichtingsproduct van cumarine niet identiek is met hydrodicumarine van FITTIG en DYSON, zooals CIAMICIAN en SILBER hadden gedacht, maar dat het een andere structuur moet bezitten, daar het o.a. door behandelen met loog geen éénbasisch, maar een tweebasisch zuur geeft.

Het meest voor de hand ligt de veronderstelling, dat het belichtingsproduct op overeenkomstige wijze uit cumarine ontstaat als α en β truxillzuur uit de normaalkaneelzuurvormen, waarbij een tetramethyleenring tusschen de dubbelgebonden C-atomen van de twee moleculen zou gevormd worden.

Evenals twee moleculen normaal kaneelzuur zich op 4 verschillende wijzen tot een truxillzuur [2]) zouden kunnen verbinden, zal ook de vereeniging van 2 moleculen cumarine vier verschillende biscumarinen kunnen geven, die, evenals de truxillzuren, tot twee groepen zullen behooren, naarmate in den tetramethyleenring de C-atomen met ongelijke (I) of gelijke (II) atoomgroepen naast elkander komen te liggen.



I.



II.

Van beide kunnen twee verschillende biscumarinen bestaan, naarmate de cumarine-ringen aan verschillende zijden of aan dezelfde zijde van den tetramethyleenring gelegen zijn.

Aan het belichtingsproduct van cumarine zou dan een van deze 4 structuurformules moeten worden toegekend.

[1]) Deze Verhandelingen **26**, 906.

[2]) Deze Verhandelingen **26**, 548.

Nu is nog een ander biscumarine bekend, dat door KNUT T. STRÖM[1]) verkregen werd door het biscumaarzuur, door belichten van cumaarzuur ontstaan, met ijsazijn te koken. Dit biscumarine is, zooals STRÖM reeds mededeelde, verschillend van het biscumarine door belichting van cumarine verkregen en ook niet gelijk aan het hydrodicumarine van FITTIG en DYSON.

Het biscumaarzuur van STRÖM wordt op overeenkomstige wijze uit cumaarzuur, waarvan geen metastabiele vormen tot nu toe gevonden werden, gevormd als het α-truxillzuur uit α-normaal kaneelzuur en bestaat er dus de meeste kans, dat dit biscumaarzuur een overeenkomstige structuur zal bezitten als het α-truxillzuur. Zooals uit het volgende kan blijken, zijn de tot nu toe bekende eigenschappen van dit biscumaarzuur hiermede geheel in overeenstemming.

Het biscumarine van STRÖM zou dan de structuurformule I bezitten, waarbij de cumarine-ringen aan verschillende zijden van den ring gelegen zijn.

Om de verschillende biscumaarzuren te onderscheiden, stel ik voor aan deze zuren een overeenkomstige benaming te geven als aan de truxillzuren en zou dan het biscumaarzuur van STRÖM α-biscumaarzuur moeten heeten en het hieruit gevormde biscumarine α-biscumarine. Het smelt- tevens ontledingspunt van beide verbindingen is gelijk en bedraagt 318° (STRÖM geeft op, dat zij boven 275° smelten); het α-biscumaarzuur gaat dan ook bij verhitten op 250° in het α-biscumarine over.

Het biscumarine door belichten van cumarine verkregen zou nu van het α-biscumarine kunnen verschillen, doordat zijn cumarineringen aan dezelfde zijde van den tetramethyleenring gelegen waren, of wel zou het een van de twee andere mogelijke biscumarinen zijn door figuur II aangegeven. De kans voor het eerste was niet groot, daar toch bleek, dat beide biscumarinen bij verhitting met azijnzuuranhydride op 210° onveranderd bleven, terwijl, wanneer zij alleen verschilden in de plaatsing van de cumarine-ringen ten opzichte van den tetramethyleenring, een overgang van de een in de ander waarschijnlijk was. Afdoende is deze proef echter niet om tot een verschillende binding van de cumarine-moleculen in de biscumarinen te mogen besluiten. Het aangewezen middel hiervoor is om uit het biscumarine het zuur te bereiden, dit in den dimethylaether om te zetten en daarna na te gaan, of deze bij verhitting met azijnzuuranhydride op 210° een anhydride levert, waaruit een dimethylaether van een ander biscumaarzuur wordt verkregen. Liggen toch de twee

[1]) Ber. **37**, 1383.

cumarine-ringen aan dezelfde zijde van den tetramethyleenring dan zal bij deze wijze van werken geen ander biscumaarzuur gevormd worden; liggen zij aan verschillende zijden dan zal dit daarentegen wel plaats hebben.

Bij het methyleeren van het α-biscumaarzuur met dimethylsulfaat werd de dimethylester van den dimethlaether verkregen in naaldjes, die bij 133° smolten en vrij moeilijk in aether oplosbaar waren. Bij verzeepen ontstond de dimethylaether, die bij 261°—262° smolt. BERTRAM en KÜRSTEN [1]) vonden voor het smeltpunt van de laatst genoemde verbinding, bereid door het belichten van den methylaether van cumaarzuur, 260°—262°.

Door verhitten van den dimethylaether met azijnzuuranhydride op 210° ging deze over in het anhydride van den dimethylaether van γ-biscumaarzuur, die zich in mooie groote lichtgele kristallen uit het azijnzuuranhydride bij afkoelen afzonderde, welke bij 186°—187° smolten. De dimethylaether zelf werd als fijne naaldjes verkregen, die bij 234° smolten.

Door verhitten van het α-biscumaarzuur in gesmolten KOH werd het met β-cocazuur overeenkomende zuur verkregen, dat in aether opgelost door toevoegen van petroleumaether zich bij staan als ruitvormige kristallen afzonderde, welke bij 212° smolten. Daar het vreemd zou zijn aan dit zuur een naam te geven verband houdende met coca, stel ik voor het ζ-biscumaarzuur te noemen. Ook de dimethylaether van α-biscumaarzuur gaf bij een overeenkomstige behandeling hetzelfde zuur, waaruit blijkt, dat door het smelten met KOH de methylgroepen worden afgesplitst.

Zooals hieruit blijkt, zijn deze omzettingen van het α-biscumaarzuur, respectievelijk den dimethylaether, geheel analoog aan die van het α-truxillzuur.

De dimethylester van den dimethylaether van het biscumaarzuur uit belicht cumarine, welk zuur ik voorstel λ-biscumaarzuur te noemen, smolt bij 112°—113°; de dimethylaether zelf bij 134°.

Door verhitten van den dimethylaether met azijnzuuranhydride op 210° werd na verwijdering van het oplosmiddel in een glycerinebad op ongeveer 130° een bruine stroop verkregen, die niet kristalliseerde. Bij verzeepen en omkristalliseeren van het zuur uit een aether-petroleumaether mengsel werd het in fijne naaldjes verkregen, die bij 203° smolten. Wegens zijn overeenkomst in structuur met ε-truxillzuur mag deze stof de dimethylaether van ε-biscumaarzuur genoemd worden. Uit deze omzetting toch blijkt, dat de cumarine-ringen in

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) **51**, 323.

het belichtingsproduct aan verschillende zijden van den tetramethyleenring gelegen zijn en waar ook het α-biscumarine deze plaatsing van de cumarine-ringen moet bezitten en de twee stoffen verschillend zijn, moet aan het λ-biscumarine de structuur door fig. II aangegeven, worden toegekend en zal door de verplaatsing van een carboxylgroep van de eene zijde van den tetramethyleenring naar de andere een o-dioxyverbinding van het ε-truxillzuur ontstaan.

Bij verhitten in gesmolten KOH werd het λ-biscumaarzuur omgezet in het σ-biscumaarzuur, dat in bij 157° smeltende naaldjes kristalliseert.

Over de verschillende andere mogelijke omzettingen van de biscumaarzuren zal later meer worden medegedeeld, terwijl tevens zal getracht worden om uitgaande van de truxillzuren de biscumaarzuren te bereiden, waardoor de gegeven namen en structuurformules grooter zekerheid zullen verkrijgen.

Laboratorium b. h. Koloniaal Museum, Haarlem.

Plantkunde. — C. E. B. BREMEKAMP: *„Verdere onderzoekingen over het optreden van antiphototrope krommingen bij de coleoptilen van Avena."*

(Aangeboden door de Heeren F. A. F. C. WENT en J. W. MOLL).

Zooals ik in mijn vorige mededeeling [1]) heb aangetoond, kunnen er bij de coleoptilen van Avena antiphototrope krommingen ontstaan, indien aan de beide volgende voorwaarden voldaan is:

1°. De groeisnelheid moet bij het einde der eenzijdige belichting aan beide zijden van de coleoptile ongeveer dezelfde waarde hebben [2]). Dit resultaat kan alleen verkregen worden met behulp van licht van betrekkelijk hooge intensiteit. Bovendien moet het product van de intensiteit en den belichtingstijd een bepaalde waarde te boven gaan.

2°. De groeisnelheid moet na afloop der belichting het snelst toenemen in de helft, die de grootste hoeveelheid licht ontvangen heeft. Daardoor moet ze hier dan een hoogere waarde bereiken.

Op welke wijze er in de snelheid, waarmee de groei toeneemt, een verschil kan ontstaan, heb ik mijn „Theorie des Phototropismus" [3]) uiteengezet. De groeisnelheid neemt, nadat ze eerst tengevolge van de belichting een meer of minder aanzienlijke daling ondergaan heeft, na eenigen tijd weer toe en wel vermoedelijk des te eer, naar mate ze aanvankelijk sterker gedaald is. Op deze wijze kan de toeneming

---

[1]) C. E. B. BREMEKAMP. Over het optreden van antiphototrope krommingen bij de coleoptilen van Avena. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam XXX, p. 238. 1921.

[2]) In mijn vroeger verschenen verhandelingen gebruikte ik in plaats van de uitdrukking „de groeisnelheid bij het einde der belichting" de uitdrukking „de groeisnelheid behoorende bij den gevoeligheidsgraad, welke bij het einde der belichting voorhanden is". Op deze wijze hield ik rekening met de mogelijkheid, dat er tusschen de phototropische reactie, d.w z. de verandering van de groeisnelheid en de absorptie van het licht met de daaruit onmiddellijk voortvloeiende verandering van de gevoeligheid een latentieperiode zou bestaan. Een kritisch onderzoek van de voorhanden litteratuur heeft me echter de overtuiging geschonken, dat er voor het bestaan van een dergelijke latentieperiode in dit geval geen steekhoudende bewijzen zijn geleverd. De onderzoekingen van BOSE en anderen hebben het zeer waarschijnlijk gemaakt, dat de reactie bijna onmiddellijk op de belichting volgt.

[3]) C. E. B. BREMEKAMP. Theorie des Phototropismus. Rec. d. trav. bot. Néerlandais Vol. XV. p. 123. 1918.

van de groeisnelheid in de helft, die de grootste hoeveelheid licht ontvangen heeft, een voorsprong krijgen op de toeneming aan de andere zijde. Deze voorsprong zal des te grooter zijn, naar mate er meer tijd verloopt tusschen het oogenblik, waarop de groeisnelheid aan den voorkant haar laagste waarde bereikt en het moment, waarop dit aan den achterkant het geval is. Indien de voorsprong groot genoeg is, zal de groeisnelheid met behulp daarvan bij het einde der belichting of kort daarna in de eerstgenoemde zijde een hoogere waarde kunnen bereiken. In ieder geval moet de belichting dus zoo lang duren, dat deze voorsprong een voldoende grootte kan bereiken.

In mijn vorige mededeeling toonde ik echter aan, dat er ook antiphototrope krommingen op kunnen treden, indien de belichtingstijd zeer kort is. Daar de boven gegeven verklaring in dit geval natuurlijk te kort schiet, opperde ik de onderstelling, dat we hier wellicht met behulp van de theorie van BOSE [1]) een uitweg zouden kunnen vinden.

Volgens deze theorie komt een evenwichtsverstoring in het organisme in den regel tot uiting in een plaatselijke samentrekking (het rechtstreeksche gevolg) vergezeld van een uitzetting in het aangrenzende weefsel (het middellijke gevolg). Het water, dat bij de samentrekking uitgestooten wordt, zou de turgescentie van het aangrenzende weefsel verhoogen en hier op deze wijze een tijdelijke versnelling van den groei teweegbrengen. Een normale kromming in het eene deel van een orgaan zou dientengevolge steeds met een antitrope in een ander deel gepaard gaan. De laatste zou alleen dan uitblijven, indien een versnelling van den groei in het deel, waar zij op zou moeten treden, uitgesloten was. In ons geval zou het optreden van een antiphototrope kromming in den top van de coleoptile dus gebonden zijn aan het optreden van een normale kromming in het basale deel.

Om na te gaan, in hoeverre deze onderstelling juist is, heb ik een aantal proeven genomen, waarin ik de phototropische reactie van coleoptilen, die in hun geheele lengte aan een eenzijdige belichting werden blootgesteld, vergeleek met de reactie van coleoptilen, die òf alleen aan den top belicht werden òf eveneens in hun geheele lengte, maar dan pas, nadat ze eerst met het basale gedeelte aan een tamelijk sterke tweezijdige belichting waren blootgesteld.

Alvorens nader op deze proeven in te gaan, wil ik eerst een overzicht geven van de resultaten, welke door vroegere onderzoekers,

---

[1]) J. C. BOSE. Plant Respose. London 1906.

die den invloed van een belichting van het eene deel op de phototropische reactie van een ander bestudeerd hebben, verkregen zijn.

In de eerste plaats moeten we dan de proeven beschouwen, die Bose [1]) zelf op het gebied der phototropie genomen heeft. Hun aantal is betrekkelijk gering en in zijn werk nemen ze dan ook slechts een ondergeschikte plaats in. Als proefobjecten dienden hem kiemplantjes van Setaria en wortels van Sinapis.

De keus van het eerstgenoemde object is niet bijzonder gelukkig, daar het rechtstreeksche gevolg van de belichting der coleoptile hier onzichtbaar blijft en het bestaan daarvan dus voorloopig zuiver theorethisch is. Het middellijke gevolg bestaat in een antitrope kromming van het kiemstengeltje. Deze kromming, die bijna onmiddellijk optreedt, wordt na ongeveer 25 minuten door een normale gevolgd. De laatste zou dan zijn ontstaan danken aan de voortplanting van het onzichtbare rechtstreeksche gevolg.

Dat de antritrope kromming van het kiemstengeltje het middellijke gevolg is van de belichting van de coleoptile, is mogelijk. We moeten er echter bijvoegen, dat het niet bewezen is. We weten tot dusverre niet met zekerheid, of het rechtstreeksche gevolg in dit geval werkelijk in een contractie bestaat: uitwendig is er niets van te zien.

De wortels van Sinapis reageeren negatief phototropisch. Dit is ten minste het geval, wanneer zoowel de top als de groeizône aan het licht blootgesteld worden. De kromming treedt daarbij op in de groeizône, terwijl de top volkomen recht blijft. Een belichting van den top veroorzaakt eveneens een negatieve kromming van de groeizône, maar indien dit deel zelf aan de belichting blootgesteld wordt, ontstaat er eerst een positieve kromming, die na eenigen tijd door een zwakke negatieve gevolgd wordt.

Bose beschouwt de negatieve kromming, die door een belichting van den top in de groeizône teweeggebracht wordt, als het middellijke gevolg, terwijl het rechtstreeksche gevolg evenals bij Setaria onzichtbaar zou blijven. Dat deze kromming niet, zooals bij Setaria, door een positieve gevolgd wordt, verklaart hij door aan te nemen, dat het tusschenliggende weefsel practisch niet in staat zou zijn om het rechtstreeksche gevolg te leiden. De positieve kromming, die bij een belichting van de groeizône optreedt, beschouwt hij als het rechtstreeksche gevolg, terwijl hij de negatieve kromming, die iets later zichtbaar wordt, toeschreef aan een transversale leiding van het rechtstreeksche gevolg bij langdurige belichting.

---

[1]) J. C. Bose assisted by Jyotiprakash Sircar. The transmitted effect of photic stimulation. Life Movements in Plants. Calcutta 1918/19. p. 362—377.

Deze verklaring is echter niet zeer overtuigend. Het is heel goed denkbaar, dat een kromming tengevolge van transversale geleiding zou kunnen verdwijnen, maar het is mij niet duidelijk, hoe een omkeering van de krommingsrichting op deze wijze verklaard zou kunnen worden. Wanneer men aanneemt, dat er geen geleiding van het rechtstreeksche gevolg in longitudinale richting plaats vindt, mag men bovendien niet zonder meer veronderstellen, dat deze in transversale richting van bijzonder groote beteekenis is. De verklaring van Bose kan daarom in dit geval niet als bevredigend beschouwd worden. De verklaringen, die andere onderzoekers van deze negatieve krommingen gegeven hebben, wekken overigens evenmin vertrouwen.

Gegevens omtrent den invloed van een belichting van het basale deel op de reactie van den top, zijn er te vinden in verhandelingen van van der Wolk [1]), Guttenberg [2]) en Arisz [3]), allen handelende over de phototropie van Avena.

Volgens van der Wolk kan men den invloed van een belichting van de benedenhelft van de coleoptile op de bovenhelft daaraan herkennen, dat men bij deze coleoptilen met een belichting met 12 MKS krommingen van dezelfde sterkte krijgt, als met 85 MKS bij volkomen geëtioleerde exemplaren. De grootere gemakkelijkheid, waarmee hier in de bovenhelft een kromming optreedt, zou men wellicht kunnen verklaren door aan te nemen, dat de samentrekking van het weefsel in dit deel vergemakkelijkt wordt, doordat de turgescentie van de benedenhelft afgenomen is: de uitstooting van water zou hier dientengevolge minder weerstand ontmoeten.

Guttenberg trachtte daarentegen aan te toonen, dat de belichting van het basale deel geen invloed heeft op de meerdere of mindere gemakkelijkheid, waarmee er in den top een kromming gevormd wordt. In zijn proeven werden drie groepen van kiemplantjes met elkander vergeleken. Ze werden allemaal eenzijdig belicht met 22,2 of 33,3 MKS, maar in de tweede en derde groep was het basale deel te voren een uur lang aan een belichting met 11,1 MK blootgesteld; in de tweede groep roteerden de kiemplantjes gedurende dezen tijd om een verticale as, terwijl ze in de derde groep stil stonden. Bij deze plantjes geschiedde de nabelichting van den tegen-

---

[1]) P. C. van der Wolk. Onderzoekingen over de voortplanting van lichtprikkels bij de kiemplantjes van Avena. Verslag Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam. 1911.

[2]) H Ritter von Guttenberg. Ueber akropetale Reizleitung. Jhrb. f. wis. Bot. Bd. 52 p. 333. 1913.

[3]) W. H. Arisz. Untersuchungen über den Phototropismus. Rec. d. trav. bot. Néerlandais. Vol. XII p. 44. 1915.

overgestelden kant. GUTTENBERG vond, dat de phototropische kromming in de derde groep iets zwakker was dan in de beide andere.

Deze uitkomst schijnt op het eerste gezicht onvereenigbaar met het resultaat van VAN DER WOLK. We moeten echter wel in het oog houden, dat het licht in de proeven van VAN DER WOLK zeer sterk was en de belichting slechts kort duurde, terwijl GUTTENBERG omgekeerd licht van zwakke intensiteit gebruikte en de belichting zeer lang voortzette. Bij de kiemplantjes van VAN DER WOLK is de vermindering van de turgescentie in het basale deel daardoor wellicht grooter geweest en dientengevolge kon de invloed op het reactievermogen van den top hier wellicht meer op den voorgrond treden dan bij de kiemplantjes van GUTTENBERG. Deze verklaring zou waarschijnlijk voldoende zijn, indien er in het geheel geen verschil tusschen de krommingen in de drie verschillende groepen opgetreden was. GUTTENBERG heeft echter vastgesteld, dat de kromming in de derde groep kleiner was dan in de beide andere en verklaarde deze afwijking door aan te nemen, dat de kromming van het basale deel zich hier over den top uitgebreid had. Naar mijn meening zou de oorzaak echter veeleer daarin te zoeken zijn, dat deze kiemplantjes op het moment van de nabelichting reeds eenigszins gekromd waren en dientengevolge het licht ten deele onder een minder gunstigen hoek opvingen, dan de volkomen rechte exemplaren der beide andere groepen. De phototropische kromming zou daardoor natuurlijk kleiner uitgevallen moeten zijn. Ik moet er trouwens aan toevoegen, dat een herhaling dezer proeven door ARISZ (l.c. blz. 105) slechts twijfelachtige resultaten opleverde, daar de fontenbronnen bijzonder groot bleken te zijn. In ieder geval kunnen we niet zeggen, dat de acropetale voortplanting van de basale kromming werkelijk aangetoond is en voor de oplossing van het vraagstuk, of een belichting van het basale deel invloed uitoefent op het reactievermogen van den top, zijn deze proeven niet geschikt, daar de lichtsterkte hiervoor te zwak is.

Niettemin zijn er in de verhandeling van GUTTENBERG eenige aanduidingen te vinden, die er op schijnen te wijzen, dat het reactievermogen van den top inderdaad op een wijze, zooals die door VAN DER WOLK beschreven is, door de belichting van het basale deel beinvloed wordt. Op blz. 341 kan men lezen: „Ein deutlicher Unterschied zwischen den Krümmungswinkeln der beiden Serien war dabei nicht zu konstatieren; doch verhielten sich die allseits vorbeleuchteten Pflanzen zunächst etwas anders als die verdunkelten. Bei ersteren erfährt nämlich das oberste Drittel der Koleoptile eine etwas stärkere Krümmung als bei letzteren, dafür ist aber bei diesen die

Krümmung bereits weiter nach unten fortgeschritten." Dat deze verschillen slechts zeer gering waren (nadere gegevens l.c. blz. 437) en quantitatief zeer afwijkend van die van VAN DER WOLK, vindt waarschijnlijk, zooals ik boven reeds uiteenzette, zijn verklaring in de zwakke intensiteit van het door GUTTENBERG gebruikte licht.

ARISZ vermeldt, (l. c. blz. 103), dat hij de proeven van VAN DER WOLK herhaald heeft en beschrijft zijn resultaten op de volgende wijze: „Wohl ist in vielen Fällen eine kleine Vergrösserung der Spitzenkrümmung beobachtet worden, welche auch etwas früher sichtbar wurde, aber so eklatant, wie VAN DER WOLK seine Resultate beschreibt, war es nicht." ARISZ ontkent derhalve niet, dat de belichting van het basale deel het reactievermogen van den top verhoogt, maar hij kent dezen invloed minder gewicht toe dan VAN DER WOLK.

Alles bij elkaar kan men niet zeggen, dat onze kennis van den invloed, die een belichting van het basale deel op den top uitoefent, zeer volledig is. De voorhanden gegevens zijn bovendien voor onze hypothese, dat de antiphototropische kromming van Avena op deze wijze verklaard zou kunnen worden, van weinig waarde.

In de proeven van ARISZ (l.c. blz. 97), gaf een belichting van het basale deel der coleoptile een normale kromming[1]), die zich niet over het gedeelte, dat tegen de inwerking van het licht beschermd was, uitstrekte. Daar het optreden van een antiphototrope kromming in den top nergens vermeld is, moeten we aannemen, dat de top onder de omstandigheden van deze proeven volkomen recht blijft. Dit schijnt op het eerste gezicht in strijd met onze onderstelling, maar we moeten hierbij wel in het oog houden, dat de top in deze proeven voortdurend in het donker bleef, zoodat de turgescentie in dat deel geen vermindering onderging. Tengevolge van deze omstandigheid zou een vermeerdering van de groeisnelheid hier wellicht met moeilijkheden gepaard kunnen gaan of geheel onmogelijk kunnen zijn.

In mijn eigen proeven vergeleek ik in de eerste plaats de reactie van coleoptilen, die alleen aan den top belicht werden, met de reactie van coleoptilen, die in hun geheele lengte aan het licht werden blootgesteld. Het resultaat was zeer duidelijk. Terwijl in het eerste geval nooit antitrope krommingen gevonden werden, konden ze in het tweede geval zonder moeite verkregen worden.

---

[1]) In twee van zijn zeer talrijke proeven vermeldt Arisz het optreden van antitrope krommingen in het belichte deel. In het eene geval (belichting gedurende 1 minuut met 330 MK) waren de krommingen zwak normaal of antitroop, in het andere (belichting gedurende 1 minuut met 200 MK) antitroop of afwezig. Daar dit echter geïsoleerde gevallen zijn, zal het optreden van antitrope krommingen hier wel aan de een of andere experimenteerfout geweten moeten worden.

De geëtioleerde kiemplantjes, die voor deze proeven gebruikt werden, stonden in een enkele rij in langwerpige zinken bakjes. Ieder bakje bevatte ongeveer 15 kiemplantjes, die zoo gericht stonden, dat hun symmetrievlak evenwijdig liep aan de smalle zijden van het bakje. Gedurende de belichting stonden de bakjes loodrecht op de richting van het invallende licht. De kiemplantjes, die alleen aan den top belicht moesten worden, stonden met het basale deel achter een scherm, zoodat slechts 2½—3 m.m. van den top er boven uitstak. Dit scherm was op de volgende manier gereed gemaakt. Een zwak rood licht werd juist voor de experimenteerlamp gezet en wierp een schaduwbeeld van de coleoptilen op een stuk zwart karton, dat onmiddellijk achter de coleoptilen in de aarde gestoken was. Hierop teekende ik de plaats van den top met een potlood aan. Boven deze teekens werd het karton vervolgens weggesneden en daarna het scherm 2½—3 m.m. dieper in de aarde geduwd. Daarna werd het bakje omgedraaid en het roode licht weggenomen. Gedurende de belichting met de experimenteerlamp was dan juist 2½—3 m.m. van den top aan het licht blootgesteld.

De lichtsterkte bedroeg in al deze proeven 750 MK.; de belichtingstijd 12, 15, 18 en 21 seconden. De temperatuur varieerde tusschen 15° en 20° C., maar bleef in iedere proefreeks ongeveer constant. De bakjes kwamen na de belichting op den klinostaat.

Na een belichtingstijd van 12 seconden (lichthoeveelheid 9000 MKS) waren de coleoptilen, die in hun geheele lengte aan het licht blootgesteld waren, na 3½ uur zwak antitroop (S-vormig), de coleoptilen, die alleen aan den top belicht waren, normaal, doch zeer zwak, gekromd.

Na een belichtingstijd van 15 seconden (lichthoeveelheid 11250 MKS) waren de resultaten ongeveer dezelfde.

Na een belichtingstijd van 18 seconden (lichtgevoeligheid 13500 MKS) waren de coleoptilen, die in hun geheel belicht waren, na 3½ uur duidelijk antitroop (zwak S vormig), de coleoptilen, die alleen aan den top blootgesteld waren, bijna recht.

Na een belichtingstijd van 21 seconden (lichthoeveelheid 15750 MKS) waren de coleoptilen na 3½ uur alle nagenoeg recht.

De proef met den belichtingstijd van 15 seconden werd 5 maal herhaald, altijd met hetzelfde resultaat. Men kan er dus niet aan twijfelen, dat het optreden der antiphototrope kromming in dit geval afhankelijk is van de belichting van het basale deel.

De resultaten van de proeven, waarin het basale deel van de coleoptile te voren aan een zeer sterke belichting werd onderworpen en waar de eenzijdige nabelichting dientengevolge geen normale

kromming in dat deel te voorschijn kon roepen, laten de beteekenis van dezen invloed eveneens duidelijk aan het licht treden.

In deze proeven vergeleek ik het resultaat van een eenzijdige belichting van de geheele coleoptile na een tweezijdige belichting van het basale deel met dat van een eenzijdige belichting van kiemplantjes, die te voren steeds in het donker hadden gestaan. Gedurende de voorbelichting werden er twee schermpjes van denzelfden vorm gebruikt: één voor de coleoptilen en één er achter. Ze werden op dezelfde wijze gereed gemaakt als die, welke in de boven beschreven proeven gebruikt werden, alleen was het in dit geval juist het basale stuk, dat voor het grootste deel weggesneden werd. Op deze wijze bleef er een stuk van $2^1/_2$—3 mm van den top gedurende de belichting in de schaduw. De voorbelichting duurde 60 seconden. Gedurende dezen tijd werd het bakje iedere 10 seconden omgedraaid. Aan het einde van de voorbelichting werd het voor de laatste maal omgedraaid, daarna werden de schermpjes weggenomen en de kiemplantjes nog eens aan het licht blootgesteld. Ditmaal duurde de belichting 12 tot 15 seconden. De intensiteit van de belichting was ook hier altijd weer 750 MK. Het resultaat dezer proeven was, dat de coleoptilen, waarvan het basale stuk tevoren al belicht was, recht bleven, terwijl de andere de gewone antiphototrope krommingen vertoonden.

In mijn vorige mededeeling gaf ik toe, dat het wellicht mogelijk zou zijn om bij coleoptilen, die tevoren aan een alzijdige belichting van bepaalde sterkte blootgesteld waren, met behulp van een tamelijk zwakke nabelichting antiphototrope krommingen te verkrijgen. Dit lijkt me nu zeer onwaarschijnlijk, daar het optreden van een normale kromming in het basale deel onder deze omstandigheden ternauwernood te verwachten is. In dit geval zijn de oorzaken, waarvan we op het oogenblik weten, dat ze het optreden van antiphototrope krommingen teweegbrengen, dus geen van beide aanwezig.

De relatieve waarde van de beide oorzaken is op het oogenblik volkomen onbekend, maar dat de oorzaak, die het onderwerp van deze verhandeling vormt, zeer belangrijk moet zijn, volgt uit de proeven, die ik in mijn vorige mededeeling beschreven heb (l. c. blz. 182). De antiphototrope krommingen, die door een bepaalde hoeveelheid licht te voorschijn geroepen werden, bleken zeer weinig te verschillen, indien de belichtingstijd tusschen 1 en 256 of tusschen $^3/_4$ en 192 seconden varieerde. Daar nu, zooals we gezien hebben, de aanwezigheid van de oorzaak, die ik in mijn vroeger werk behandeld heb, bij een zeer korten belichtingstijd geheel uitgesloten is, moeten

we besluiten, dat de invloed van deze oorzaak in dit geval ook bij de proeven met langeren belichtingstijd vrij zwak geweest moet zijn.

SAMENVATTING.

De antiphototrope kromming, die een kortstondige belichting van voldoende sterkte aan den top van de coleoptile van Avena te voorschijn roept, blijft achterwege, 1° indien alleen de top aan de belichting blootgesteld wordt en 2° indien het basale deel van de coleoptile van te voren zoo sterk belicht wordt, dat de nabelichting er geen normale kromming meer in te weeg kan brengen.

We moeten dus aannemen dat er bij een eenzijdige belichting van de geheele coleoptile van de basis een invloed uitgaat, waardoor de groeisnelheid in den top verhoogd wordt. Deze invloed moet het sterkst zijn in de zijde, die zich het sterkst samengetrokken heeft, dat wil dus zeggen in de zijde, die gedurende de belichting naar de lichtbron toegekeerd was. Het optreden van een antiphototrope kromming van dezen aard moet dus steeds samengaan met het optreden van een normale kromming in het basale deel.

Scheikunde. — A. L. Th. Moesveld: *„Over de berekening van snelheidsconstanten".*

(Aangeboden door de Heeren Ernst Cohen en P. v. Romburgh).

In verband met het in de volgende verhandeling beschreven onderzoek deed zich bij mij de behoefte gevoelen naar een wijze van berekening van snelheidsconstanten, die meer vrij van willekeur is dan de gebruikelijke methoden. Gewoonlijk gaat men aldus te werk: experimenteel heeft men voor een aantal tijden concentraties of grootheden, uit welke de concentraties berekend kunnen worden, bepaald. Een voorloopig willekeurig oogenblik wordt als tijd van begin ($t = 0$) aangenomen, voor welke gevonden is $c = c_0$. Tusschen elk der volgende tijden en concentraties en t_0, c_0 maakt men de verschillen op en substitueert deze waarden in de geïntegreerde reactievergelijking.

De op deze wijze afgeleide waarden der constante worden dan, indien een „gang" niet aanwezig is, gemiddeld. In de eerste plaats heeft dit het bezwaar, dat de constanten meer gewicht hebben, naarmate de in de berekening gebruikte tijd verder van het aangenomen begin verwijderd is, aangezien even groote waarnemingsfouten in tijd (en concentratie) minder invloed hebben, naarmate het interval grooter is, zoodat het bepalen van het gemiddelde zonder meer niet juist is.

Ten tweede blijkt dikwijls, dat de eerste afgeleide constante(n) meer afwijkt(en) dan de overige; laat men deze waarden dan vervallen en neemt een volgende waarneming als begintijd aan, dan zijn de zoo afgeleide constanten dikwijls vrij sterk verschillend van de vroeger gevonden waarden. Bovendien bestaat er veel kans, dat ook dan weer de eerste der reeks constanten meer afwijken, omdat ze afgeleid zijn uit de kleinste tijd- en concentratie-intervallen.

Een ook wel eens gevolgde methode bestaat hierin, dat men de konstanten berekent geldig voor t_1 tot t_2, t_2 tot t_3, enz. In dit geval zijn alle resultaten van gelijk gewicht, maar zijn de schommelingen veel grooter omdat men alle tijd- en concentratie-intervallen zoo klein mogelijk heeft gekozen. Vooral tegen het einde der reactie wordt dan de analytische fout in de concentratiebepaling ten opzichte van

het concentratieverschil (c_n—c_{n-1}) van grooten invloed. De grootere schommelingen maken het tevens moeilijker een eventueelen gang in de constante te herkennen.

Het is nu mogelijk een wijze van berekening te volgen, die niet met deze nadeelen behept is en die in de uitvoering van de berekening niet veel meer tijd kost, mits men zich aan eenige voorwaarden houdt voor wat betreft het aantal waarnemingen en het tijdsverloop tusschen deze.

Wanneer men de concentratie op het tijdstip t gelijk x stelt, bij $t_0 = 0$ gelijk a, en de reactiekonstante k noemt, dan geldt voor de bi-, tri- resp. quadrimoleculaire reactie:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right); \; k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right); \quad k = \frac{1}{3t}\left\{\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3}\right\},$$

of in 't algemeen

$$k' = \frac{1}{t}\left\{\frac{1}{(a-x)^n} - \frac{1}{a^n}\right\}$$

waarbij wij den coëfficiënt van t in de konstante hebben opgenomen.

Schrijven wij nu deze vergelijking in de gedaante:

$$\frac{1}{(a-x)^n} = k' t + \frac{1}{a^n},$$

dan blijkt, dat de betrekking tusschen den tijd en de concentratie tot de -n^{de} macht eene lineaire is. De gezochte reactieconstante is de richtingscoëfficiënt van deze lijn.

Schrijven wij nu een zoodanige vergelijking op voor elke waarneming, dus telkens met een correspondeerend stel waarden van t en a—x, dan ontstaan op deze wijze p vergelijkingen met 2 onbekenden nml. k' en $\frac{1}{a^n}$.

Lossen wij daarna dit stel vergelijkingen op met behulp van de methode der kleinste quadraten, dan is de zoo gevonden waarde van k' die waarde, welke zich het best aansluit bij alle metingen. Tevens kan men op deze wijze een indruk krijgen over de waarschijnlijke fout dezer konstante, terwijl ook een eventueel niet voldoen van de reactie aan de gekozen kinetische vergelijking ondubbelzinnig aan den dag treedt uit de verschillen tusschen gevonden en met behulp der konstante berekende waarden van $\frac{1}{(a-x)^n}$. Wil men deze berekening nu uitvoeren op de eenvoudigste wijze, dan is het noodzakelijk de tijdsintervallen gelijk te kiezen (men neme dit inter-

val tevens als eenheid van tijd), en een oneven aantal metingen uit te voeren. Men noeme dan het tijdstip der middelste waarneming $t_0 = 0$, de daaraan voorafgaande tijden van t_0 af gerekend, $t_{-1} = -1$, $t_{-2} = -2$ etc., de eropvolgende $t_1 = 1$, $t_2 = 2$ etc. hetgeen de berekening — zoowel als de oplossing der normaalvergelijkingen — zeer vereenvoudigt.

Aan de hand van een voorbeeld moge dit nader worden toegelicht. Tabel I geeft een overzicht van de metingen in het geval van een quadrimoleculaire reactie, verloopende in een homogeen vloeibaar medium. De weerstand der oplossing, in kolom 3 gegeven, is direct gemeten en is omgekeerd evenredig met de concentratie. Hieruit zijn (in kolom 4) de 3de machten dezer weerstanden berekend.

Voor elke meting geldt in dit geval dus de vergelijking:

$$W_t^3 = k_1\, t + W_0^3.$$

Nummering van het tijdstip.	Tijd.	W_t	$W_t^3 \times 10^{-1}$		Berekend. — Gevonden in ‰.	Constante volgens I.	Constante volgens II.
			Gevonden.	Berekend.			
	Wo mor. u.m. 9.57	62.99	24992	24960	— 1.3		
—6	10.27	67.25^{5}	30422	30415	— 0.2	—	—
—5	57	71.03^{5}	35843	35870	+ 0.8	542.1	542.1
—4	11.27	74.50	41350	41325^{5}	— 0.6	546.4	551.7
—3	57	77.61^{5}	46754^{5}	46780^{5}	+ 0.6	544.4	540.4
—2	12.27	80.50	52167^{5}	52236	+ 1.3	543.6	541.3
—1	57	83.23	57664	57691	+ 0.5	544.8	549.6
0	1.27	85.83^{5}	63238^{5}	63146	— 1.5	546.9	557.5
1	57	88.23	68685	68601^{5}	— 1.2	546.6	544.6
2	2.27	90.49	74097	74056^{5}	— 0.5	545.9	541.2
3	57	92.63	79480	79512	+ 0.4	545.1	538.2
4	3.27	94.70	84928	84967	+ 0.5	545.1	545.0
5	57	96.69^{5}	90412^{5}	90422	+ 0.1	545.4	548.5
6	4.27	98.60	95860	95877^{5}	+ 0.2	545.3	544.7
	57	100.48	101447	101333	— 1.0		
	8.57 Do mor.	140.15^{5}	275313	275899	+ 2.2		

De waarnemingsvergelijkingen worden dus:

$$30422 = k_1 \times -6 + W_0^3$$
$$35843 = k_1 \times -5 + W_0^3$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$95860 = k_1 \times +6 + W_0^3,$$

uit welke vergelijkingen k_1 en W_0^3 moeten worden opgelost. Noemen wij den coëfficiënt van k_1 a, van W_0^3 b en den bekenden term p, dan worden de normaalverg. gegeven door:

$$\left.\begin{array}{l}[a\,a]\,k_1 + [a\,b]\,W_0^3 = [a\,p]\\ [a\,b]\,k_1 + [b\,b]\,W_0^3 = [b\,p]\end{array}\right\}$$

in welke vergelijkingen $[a\,a]$ voorstelt de som van de quadraten van den coëfficiënt van k_1, $[a\,b]$ de som van de dubbelproducten van de coëfficiënten van k_1 en W_0^3, voor iedere vergelijking opgemaakt, enz. In het genomen voorbeeld van 13 vergelijkingen wordt dus $[a\,a] = 182$, $[a\,b] = 0$ (immers $b = 1$ en er zijn evenveel pos. als neg. waarden van a) $[b\,b] = 13$, terwijl[1]) $[a\,p] = 992842$ en $[b\,p] = 820900$, zoodat de normaalvergelijkingen worden:

$$182\ k_1 = 992842$$
$$13\ W_0^3 = 820900$$

waaruit volgt:

$$k_1 = 5455.2$$
$$W_0^3 = 63146.$$

Met deze cijfers zijn de verschillende waarden van W_t^3 berekend. (Zie kolom 5). De verschillen tusschen ber. en gev. overschrijden slechts zelden 1 °/₀₀.

Vergelijkt men hiermede de variaties der langs den gebruikelijken weg berekende snelheidsconstanten, dan vindt men afwijkingen tot 5°/₀₀ (I), wanneer men de constanten opmaakt door berekening uit de waarnemingen geldig voor de tijden — 6 tot — 5, — 6 tot — 4, . . . — 6 tot + 6. Neemt men de constanten geldende voor de intervallen — 6 tot — 5, — 5 tot — 4, — 4 tot — 3 (II), dan bedragen de uitwijkingen tot 25°/₀₀. Overigens zijn de gemiddelden in I en II gevonden in goede overeenstemming met de eerstberekende, maar wanneer de concentratie-bepaling niet zoo scherp mogelijk is, worden deze gemiddelde waarden veel onzekerder, en zijn sterk afhankelijk van het al of niet verwerpen der eerste metingen.

De vergelijking geldig voor een monomoleculaire reactie kan geheel

---

[1]) $[a\,p]$ is verkregen door de waarden W_t^3 resp. met —6, —5 . . . . . 5,6 te vermenigvuldigen en te sommeeren, $[b\,p]$ door W_t^3 te sommeeren ($b = 1$).

op dezelfde wijze worden behandeld; men heeft dan echter niet met een zekere macht van de concentratie te doen, maar met den logarithmus. Overigens blijft alles hetzelfde.

SAMENVATTING.

Een methode werd aangegeven en aan de hand van een voorbeeld toegelicht, welke de berekening van reactie-constanten scherper en minder willekeurig maakt.

Utrecht, Mei 1922. van 't Hoff-*Laboratorium.*

Voor de boekerij der Akademie wordt door den Heer Hendrik de Vries ten geschenke aangeboden eene dissertatie van den Heer G. Schaake: „*Afbeeldingen van figuren op de punten eener lineaire ruimte*".

De vergadering wordt gesloten.

ERRATUM.

Zittingsversl. Juni 1912, p. 259 r. 12 v. o. staat: 1.18908, lees: 1.69487.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 24 JUNI 1922.

DEEL XXXI.

N°. 6.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.

Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt goedgekeurd.

De Voorzitter verwelkomt het buitenlandsche lid, den Heer Bredig uit Karlsruhe, die, in verband met de dezer dagen gehouden internationale Chemische Conferentie, hier te lande vertoeft en bij die gelegenheid de zitting der Afdeeling met zijne tegenwoordigheid heeft willen vereeren.

Ingekomen zijn:

1°. Een bericht van den Heer Kamerlingh Onnes, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Eene apostille van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 7 Juni j.l. N°. 2783 K. W. waarbij om bericht en raad in handen der Afdeeling wordt gesteld eene missive van den Minister van Buitenlandsche Zaken dd. 30 Mei 1922 D. E. Z. N°. 10132, houdende toezending van een door laatstgemelden Minister van Hr. Ms. Gezant te Rome ontvangen verslag betreffende malariabestrijding, getiteld: „*La Stazione Radioterapia Antimalarica di Terracina, nel suo primo anno di vita. Relazione del Dott. Antonio Pais, Roma* 1922".
Op de in dit schrijven gestelde vraag of op geregelde toezending dier publicaties wordt prijs gesteld, besluit de vergadering bevestigend te antwoorden.

3°. Eene missive van den *Sekretär der mathem.-naturw. Klasse der Heidelberger Akademie der Wissenschaften*, dd. 1 Juni 1922, waarin wordt dank gezegd voor de bijdrage van M. 25000.— ten behoeve der publicatie van het nagelaten werk van Prof. Fürbringer.

4°. Een schrijven van den Heer H. F. Nierstrasz te Utrecht dd. 20 Juni j.l. waarbij ter plaatsing in de bibliotheek der Akademie wordt aangeboden het manuscript van een door wijlen den Heer Dr. de Gavere, eertijds directeur der H. B. S. te Soerabaja, samengesteld woordenboek, waarin zijn opgenomen een groot aantal namen van dieren in verschillende talen. Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten dit manuscript met dank te aanvaarden.

De Voorzitter deelt voorts mede, dat in de jongste vergadering der Afd. Letterkunde door de Akademie officieel afscheid is ge-

nomen van haren ambtenaar, den Heer H. A. VAN GOCH. Dat dit afscheid in diè vergadering plaats had, vindt zijn oorzaak in het feit, dat de Letterkundige Afdeeling thans den voorrang geniet.

De Voorzitter brengt daarna ter kennis van de vergadering dat hij op een verzoek van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen, om een Regeeringsvertegenwoordiger aan te wijzen bij de Internationale Chemische Conferentie heeft geäntwoord bereid te zijn als zoodanig zelf op te treden. Op deze Conferentie, die inmiddels plaats had, heeft hij echter niet alleen gesproken als Regeeringsvertegenwoordiger, maar tevens namens de Koninklijke Akademie van Wetenschappen.

Vervolgens deelt de Voorzitter mede dat heden morgen eene vergadering is gehouden van de voormannen der I. C. O. Commissie, waarin besloten is haar uit te breiden met eene ethnografische subcommissie. De Heer SNOUCK HURGRONJE is bereid gevonden als voorman daarvan op te treden, terwijl als leden zijn toegetreden de Heeren Prof. J. C. VAN EERDE, Prof. Mr. S. R. STEINMETZ en Prof. Dr. J. P. C. DE JOSSELIN DE JONG. Voor de bestrijding der kosten van de publicaties van de I. C. O. Commissie zijn van particuliere zijde diverse bijdragen ontvangen of toegezegd, t.w.:

Van de Mij. tot bevord. v/h. Natuurk. Onderzoek der Nederl. Koloniën	ƒ 2000.—
Van het Kon. Nederl. Aardrijkskundig Genootschap	,, 200.—
Van den Heer P. J. VAN HOUTEN	,, 500.—
Van enkele andere belangstellenden samen	,, 300.—
Samen	ƒ 3000.—

Naar aanleiding van het overlijden van het lid der Akademie, den Heer J. C. KAPTEYN, houdt de Voorzitter de volgende toespraak:

Met

JACOBUS CORNELIUS KAPTEYN'S

heengaan is een leegte ontstaan in de wetenschap, in het vaderland, ook in onze Akademie, waar wij hem de laatste jaren helaas moesten missen. Hij behoorde onder de weinige zeer grooten, van wie inderdaad met reden gezegd kan worden, dat hun overlijden een leegte doet ontstaan, die niet aangevuld kan worden.

Het is wel haast niet noodig in dezen kring uitvoerig over KAPTEYN's levenswerk te spreken; daarom volsta hier een enkel woord. Wij weten allen, dat KAPTEYN, die 18 Januari 1851 te Barneveld geboren werd, uit een zeer groot gezin stamde; ook een aantal anderen van de 15 broeders en zusters hebben het ver in de wereld gebracht; wij hebben trouwens het voorrecht een der oudere broeders onder onze rustende leden te tellen.

Na de studie te Utrecht promoveerde J. C. KAPTEYN aldaar op 24 Juni 1875 tot doctor in de wis- en natuurkunde op een proefschrift: „Onderzoek der trillende platte vliezen". De toevallige omstandigheid, dat te Leiden een observatorsplaats aan de Sterrewacht open kwam, was aanleiding, dat KAPTEYN zijn groote gaven aan de astronomie ging wijden. Die groote gaven bleken al zoo spoedig, dat hij reeds in 1878 tot hoogleeraar aan de Rijks-Universiteit te Groningen werd benoemd.

Zijn inaugureele oratie aldaar had tot onderwerp: „De parallaxis der vaste sterren" en men kan wel zeggen, dat het probleem der parallaxisbepaling van het begin tot het einde van zijn loopbaan, in het centrum van zijn belangstelling heeft gestaan. Dit probleem loopt als een roode draad haast door zijn geheele onderzoek. Voor de parallaxisbepalingen en bloc van heele groepen sterren heeft KAPTEYN de eigen bewegingen der sterren gebruikt. Daardoor is hij

weer tot zijn ontdekking van de systematische bewegingen der sterren — de hypothese van de twee sterrestroomen — gekomen, welke ontdekking zeker een van de belangrijkste is, die ooit op astronomisch gebied gedaan is. Het hoofddoel van KAPTEYN is geweest den bouw en de bewegingen van het melkwegstelsel te doorgronden; de genoemde onderzoekingen over afstandsbepalingen en sterrestroomen maakten daarvan slechts een onderdeel uit. Het is hem nog vergund geweest, zijn denkbeelden hierover tot een geheel af te ronden, in den vorm zooals hij die uit al zijn resultaten samen had afgeleid. Hier kan men KAPTEYN den directen navolger van WILLIAM HERSCHEL noemen, of zooals de Engelsche astronomer-royal Sir F. DYSON het heeft uitgedrukt: de profetenmantel van HERSCHEL is op de schouders van KAPTEYN neergedaald.

Dat KAPTEYN daarnaast in staat was met enthousiasme en groot doorzettingsvermogen een „vervelend" routinewerk te ondernemen, heeft hij getoond met zijn Cape Photographic Durchmusterung, een werk, dat bij alle astronomen een groote bewondering heeft opgewekt, ook om den ongeloofelijk korten tijd, waarin het tot stand gebracht werd. Ook een niet-astronoom kan dit beseffen, wanneer hij hoort, dat in die weinige jaren de positie van ½ millioen sterren is vastgelegd door mikroskopische metingen van de fotographische platen door DAVID GILL te Kaapstad vervaardigd.

Is het noodig, er hier aan te herinneren, dat KAPTEYN te Groningen geen sterrewacht aantrof en dat hij in zijn pogingen om tot de oprichting er van te geraken, niet slaagde ten gevolge van de schrielheid van de toenmalige regeering? Iedereen weet, dat het gevolg geweest is de tot standkoming van het astronomisch laboratorium, met kleine middelen en met zelf bedachte toestellen begonnen en na eenige verhuizingen thans in zijn definitieven vorm ondergebracht in het vroegere physiologische laboratorium. Ik heb wel eens hooren zeggen, dat het toch maar gelukkig geweest is, dat de toenmalige Regeering die sterrewacht geweigerd heeft, want dat dientengevolge dit geheel eenige laboratorium tot stand is gekomen. Ik geloof, dat een

dergelijke redeneering, die volgende Regeeringen tot steun zou kunnen strekken, wanneer zij aanvechtingen tot schrielheid mochten ondervinden, geheel onjuist is. Kapteyn was een zoo groot man, dat hij altijd, onder welke omstandigheden ook, groot werk geleverd zou hebben, dit dus ook gedaan zou hebben *met* een sterrewacht. Toen hem die niet werd toegestaan, heeft hij zich daar tegen in kunnen zetten, iets wat aan de meeste andere menschen met een andere mentaliteit niet gelukt zou zijn; dezen zouden ten onder zijn gegaan in hun pogingen om toch nog iets op astronomisch gebied te verrichten.

Kapteyn was een man, die in het buitenland algemeen bekend was en die daar ook veel kwam, vooral bij zijn jaarlijksche vacantiereizen naar Mount-Wilson observatory in Californië, waar hij elk jaar geregeld reeksen van waarnemingen verrichtte. Daardoor werd het hem mogelijk, de samenwerking te verkrijgen tusschen enkele van de grootste sterrewachten der wereld voor het nog niet afgesloten coöperatiewerk der „Selected Areas". Om verder te komen in de studie van den hemel is het namelijk onmisbaar, nog zwakkere sterren in de waarnemingen te betrekken dan tot nu het geval geweest is. Dit zou echter onuitvoerbaar zijn voor den geheelen sterrehemel en daarom werd door Kapteyn het plan gemaakt, voor dit doel een beperkt getal uitgekozen plekken van den hemel te bewerken.

Het moet een reden tot verbazing zijn voor iemand, die het geweldige werk van Kapteyn op astronomisch gebied kent, te ervaren, dat hij ook op zoo veel andere terreinen gewerkt heeft en ook daar gewoonlijk met groot succes. Iedere bioloog is Kapteyn steeds hoogst dankbaar voor zijn bewerking van de scheeve frekwentiekrommen, waartoe hij gekomen is, toen de Groningsche biologen hem verzocht hadden, voor hen een college te willen geven over de toepassing der waarschijnlijkheidsrekening in de erfelijkheidsleer. Zal ik herinneren aan zijn onderzoek van de klimaten van vroeger eeuwen, waartoe hij gebruik maakte van de meting der dikte van de jaarringen van oude boomen?

Het brengt er vanzelf toe, te wijzen op nog een eigen-

aardigheid van KAPTEYN's natuur, namelijk zijn groote liefde voor de hem omringende levende wezens, waarmee gepaard ging kennis daarvan. Of is het niet merkwaardig dat deze groote astronoom alle zangvogels van Nederland aan hun stem kon herkennen?

De werkkracht van dezen man was onbegrensd; steeds weer had hij tijd over om anderen te helpen, want dat was een van zijn kenmerkende eigenschappen, zijn innerlijke goedheid, die hem er ook toe voerde steeds weer op te komen voor hetgeen hij voor recht hield en onrecht te bestrijden.

Dat laatste toonde zich ook, toen hij enkele jaren geleden in deze Akademie zich verzette tegen de wijze waarop de overwinnende volken meenden te moeten optreden tegen de Duitsche wetenschap. Wie, die daarbij tegenwoordig was, herinnert zich niet de van aandoening trillende stem, waarmee KAPTEYN de Akademie bezwoer, harerzijds niet mee te werken aan die onrechtvaardige uitsluiting? Dat de Akademie toen een andere beslissing nam dan KAPTEYN gewenscht had, was niet het gevolg daarvan, dat men het niet in den grond der zaak volkomen met hem eens was, maar uitsluitend een vraagstuk van taktiek. Het heeft ons allen buitengewoon leed gedaan, dat de gevallen beslissing voor KAPTEYN aanleiding is geweest om het geregeld bezoeken der vergaderingen van deze Afdeeling te staken, waar wij hem vroeger zoo geregeld gedurende vele jaren zagen sedert hij in 1888 lid was geworden.

KAPTEYN was een van de grootste Nederlanders uit het begin van de 20ste eeuw. Eerbewijzen uit den vreemde zijn hem dan ook vele ten deel gevallen. Onze Akademie zal het steeds als een groote eer beschouwen, dat hij een der onzen was en zijn nagedachtenis zal door ons dan ook in dankbare herinnering worden gehouden.

Physiologie. — H. Zwaardemaker: „*De alpha-automatie der autonome organen.*"

In het organisme bevinden zich eenige organen, die van zelf bewegingen uitvoeren en wier bewegingen ook aan uit het lichaam genomen geisoleerde stukken voortduren. Zonder ze van buiten af te prikkelen, door eenvoudig gadeslaan, vermogen we dan de voortzetting dier functioneering causaal en conditioneel te volgen. Het type van zulk een orgaan is het hart. Het zijn de spiercellen zelf, die kloppen, onafgebroken, van het vroegste embryonale leven af tot den dood toe. Zulk een pulseerende hartcel is een betrekkelijk eenvoudig phasensysteem [1]), dat wanneer we van de kern afzien en enkel met de goed bekend gewordene rekening houden, de volgende componenten bevat: 7 ionen, H, OH, Na, K, Ca, HCO_3, H_2PO_4 resp. HPO_4; 2°. 2 lipoiden, cholesterine en lecithine; 3°. een koolhydraat, glycogeen, dat met phosphorzuur afwisselend wordt gebonden en het weer loslaat; 4°. zuurstof; 5°. eiwitten en water als oplosmiddel. De absolute hoeveelheid van elke component heeft volgens de regelen der phasenevenwichten invloed op het geheel. Men kan invloed uitoefenen, ja zelfs aan een componente een bepaalde concentratie opdringen, door de cel met een voedingsvloeistof van opzettelijk gekozen samenstelling te omringen. De mogelijkheid van vervanging is daarbij aan het licht gekomen. Voor het Na kan Li of sterk gezuiverd Cs in de plaats treden; voor K alle radio-actieve elementen [2]); voor Ca Sr en Ba [3]); voor lecithine natriumoleonaat. Afgezien van de absolute hoeveelheid hebben ook de onderlinge verhoudingen beteekenis. H : OH, H : HCO_3, K : Ca trekken zeer de aandacht. Zulke onderlinge betrekkingen moeten binnen zekere grenzen blijven. Daarbij dienen bepaalde kanten der functie als toets: vooreerst de zoogenaamde tonustoestand, d. i. de mate van nablijvende verkorting met atonie en maximalen tonus als uitersten; vervolgens de prikkelbaarheid in de verschillende tijdstippen eener periode; eindelijk de automatische beweging zelf. Aangenomen nu, dat men de voorwaarden, waaronder het systeem verkeert, zoo geregeld heeft, dat de bedoelde grenzen behoorlijk geeerbiedigd zijn en elk der 3 funda-

---

1) H. Zwaardemaker, Erg. des Physiol. Bd. 5. p. 135. 1906.

2) H. Zwaardemaker, Zitt.verslag Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 30 Sept. 1916.

3) H. C. A. Detmar, Onderz. Physiol. Lab. Utrecht (6) Deel 1 p. 1.

menteele uitingen: tonus, prikkelbaarheid en automatie ongestoord voortbestaan, dan kan men door in de voedingsvloeistof, welke de cellen omringt, achtereenvolgens de verschillende radio-actieve elementen te brengen, tweeërlei automatie te voorschijn roepen. Immers de radio-actieve elementen, die ik tot dusverre in de vloeistof van S. Ringer of van Tyrode, de twee gebruikelijke voedingsvloeistoffen, ter onderlinge aequi-radio-actieve vervanging heb kunnen bezigen, groepeeren zich in 2 rubrieken: 1°. een α-groep: uranium, radium, emanatie, polonium, thorium; 2°. een β-groep: kalium, rubidium. In welke opzichten stemmen deze alpha- en beta-automatiën overeen, in welke verschillen zij?

Het hoofdmerk eener automatische, periodieke beweging is het tempo, waarin zij plaats heeft en dat op zijn beurt weer afhankelijk is van het zoogen. refractaire tijdperk, dat in elke periode is ingeschoven. Dit tempo nu wordt zoowel in alpha- als in beta-toestand door de hoeveelheid radio-activiteit bepaald. Er is een minimum-hoeveelheid, die op zijn minst voorhanden moet zijn, zullen bewegingen tot stand komen en een maximum-hoeveelheid, die onder geen beding overschreden mag worden. Hiertusschen in ligt een zekere breedte van toelaatbare doseeringen, eng in het alpha-geval, wijd in het beta-geval. Ergens in deze breedte bevindt zich een punt van grootste frequentie, het optimum. Heeft men dit èn voor de alpha-stralers èn voor de beta-stralers opgespoord, dan zijn de frequenties in beide toestanden dezelfde.

Het is duidelijk, dat men voor zulk een onderzoek bij constante temperatuur moet werken en ook dat, wanneer de temperatuur wisselt, de twee bepalende factoren: hoeveelheid radio-actieve stof en temperatuurgraad onderling zullen kunnen samengaan of tegenwerken. Er is, dit is reeds gebleken, een vaste wet, die deze verhoudingen bepaalt, doch hierover wil ik voor het oogenblik nog het stilzwijgen bewaren. Wanneer men dan èn voor kalium èn voor uranium de optimumdoses heeft opgespoord, die de hoogste frequentie geven, dan zijn voor kalium- en uranium-automatie de frequenties gelijk. Onderstaande figuur geeft hiervan een voorbeeld. In het midden ziet men kalium-kloppen, rechts en links door een stilstand van twee andere kloppingen gescheiden; deze twee stilstanden vertegenwoordigen het paradoxale verschijnsel, dat men ziet optreden, wanneer men van een volmaakte kaliumdosis op een volmaakte uraniumdosis, en vice versa over gaat.[1]) Rechts en links van de

[1]) Zitt.verslag Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 24 Febr. 1917, C.R. Soc. de Biol. t. 84 p. 704 Paris 1921.

stilstanden ontwaart men het uraankloppen, in frequentie van de midden-automatie niet afwijkend.

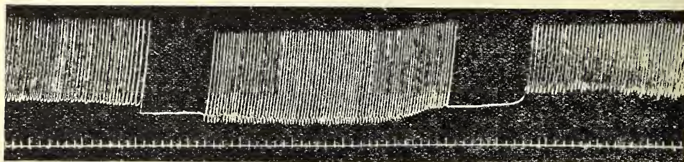


Fig. 1.

Kikvorschhart, canule v. KRONECKER, 14° C., rood licht.

Overgang van een doorstroomingsvloeistof met 25 mgr. uranylnitraat op een met 300 mgr. kaliumchloride per Liter, en daarna weer terug op 25 mgr. uranylnitraat. De omzettingen hadden resp. 40 en 60 sec. voor de paradoxale stilstanden plaats, en zijn door een witte stip aangegeven. Kaliumkloppen in het midden. Tijd in $^1/_6$ min.

Een tweede eigenschap, waarin de beide automatien overeenstemmen, is de gelijkheid van behoefte tot radio-activiteit in de verschillende onderdeelen van een hart. Dit laat zich het best beoordeelen, wanneer men van een volkomen uraandosis tot een volkomen kaliumdosis overgaat of omgekeerd en daarbij sinus, atrium, ventriculus gelijktijdig registreert. Men ziet dan, wanneer geen geleidingsstoornissen voorkomen, de drie hartgedeelten met eigen automatien op hetzelfde oogenblik stilstaan en weer beginnen. De figuur hier beneden laat dit zien voor een aalhart in situ, dat eerst door een uraanvloeistof en op een in de tijdlijn aangegeven oogenblik door een kaliumvloeistof wordt doorstroomd (fig. 2).

Het verschijnsel, waarvan fig. 2 een voorbeeld geeft, eischt echter juiste doseering èn van uranium èn van kalium. Wijkt men hiervan af, dan behoeft men zich niet te verbazen dromotropien te zien optreden.

Als derde eigenschap, die de beide automatien gemeen hebben, wil ik de zelfregeling na extrasystole noemen, voor α- en β-toestanden even volkomen.

Als vierde eigenschap moge in dit verband de althans primaire gelijkheid van het alpha- en het beta-electrogram treden, al wil ik toegeven, dat op den duur door secundaire invloeden zich allengs onderscheid kan gaan voordoen.[1])

Slechts in bijkomstige dingen verschillen de twee automatien.

[1]) Klinische Wochenschrift Jahrg. I N°. 12 (verg. Diss. H. SLOOFF, Utrecht 4 Juli 1922).

Het gewichtigst in dit opzicht is de tonustoestand, waarin men een hart aantreft, waarin lang kalium- resp. uranium-automatie heeft geheerscht. De voorwaarden, die deze autotonus van de hartspier bepalen, zijn:

a. de hoeveelheid calcium-ionen, al of niet tegenover univalente ionen geplaatst;

b. de hoeveelheid H-ionen;

c. de hoeveelheid op het hart vallend licht, vooral, wanneer een fluoresceerende stof aanwezig is.

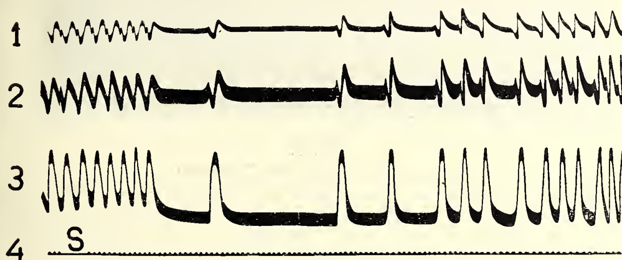


Fig. 2.

Aalhart in situ. Doorstrooming van vena cava uit, eerst met een doorstroomingsvloeistof, waarin 15 mgr. thoriumnitraat per Liter, daarna met een doorstroomingsvloeistof, waarin 100 mgr. kaliumnitraat. 1 sinus, 2 atrium, 3 ventrikel. Tijd in sec. Bij S overgang van de eene vloeistof (thoriumkloppen) op de andere (kaliumkloppen). Alleen in den ventrikel is tijdens thoriumkloppen een lichte tonus te zien, die reeds grootendeels geweken is in den eersten slag, tijdens het paradoxon door het hart gemaakt.

Wanneer men uranium als α-straler aanwendt, wordt elk dezer drie voorwaarden gewijzigd. Sub *a* is aan verandering onderworpen, omdat tegenover het calcium-ion niet enkel univalente ionen zijn geplaatst, maar daarenboven nog uranyl. Sub. *b* wordt gemodificeerd, doordat een oplossing van uranylzout een kleine vermeerdering van H-ionen in de Ringersche vloeistof tot stand brengt. Weliswaar kan men dezen factor door opzettelijk toevoegen van een spoor $CaCO_3$ uitschakelen, doch laten wij veronderstellen, dat dit achterwege bleef. Sub *c*, eindelijk is gewijzigd, want in het met een kalium-vloeistof doorstroomd orgaan heeft het opvallende licht slechts een onnaspeurbare werking, wanneer het althans niet geweldig sterk is, terwijl ook gewoon licht bij aanwezigheid eener fluoresceerende uraanvloeistof onmiddellijk zijn toniseerende werking zal ontvouwen.

Men zal het nu volkomen verklaarbaar vinden, dat in fig. 1 de

voetpunten der uranium-heffingen minder laag liggen dan die der kalium-heffingen. Ook in fig. 2 is, de uraniumtonus zwak aangeduid althans in het ventrikeltrace. Thorium in plaats van uranium geeft de verschijnselen minder sterk, doch geheel ontbreken doet de tonus

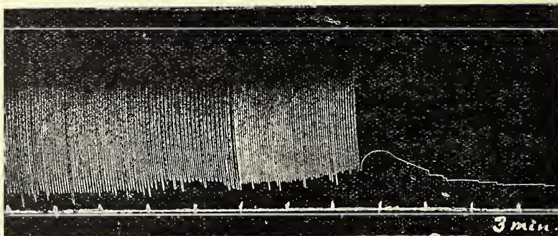


Fig. 3.

Kikvorschhart, canule van KRONECKER.

Gedurende eenige uren door kaliumvrije doorstrooming van diffundeerend kalium en van een deel van het depot beroofd. Daarna gedurende de nacht kloppend op 100 mgr. kaliumchloride per Liter. Den volgenden morgen stilstand op kaliumvrije Ringersche vloeistof. Hervatting der pulsaties tengevolge van alzijdige poloniumbestraling. In het begin der curve, werd het polonium weggenomen.

Een klein half uur later houden de poloniumkloppingen op. Tijdens deze bestond geen noemenswaardige tonusverhooging. Tijd in 3 min.

ook dan zeker niet. Bij emanatiekloppen [1]) en bij pulsatie, die door uitwendige bestraling met polonium wordt gewekt, is vaak eenige tonusverheffing aanwezig, hetgeen ons, sub *a* in aanmerking genomen, niet verwonderen mag. Kenmerkend voor alpha-automatie is de tonusverheffing echter niet, want zij kan, wanneer zij van buiten af door polonium-bestraling in het leven geroepen wordt, bestaan zonder tonusverhooging. Fig. 3 geeft een voorbeeld [2]). Een hart, dat na zorgvuldige, langdurige doorstrooming met kalium-vrije Ringersche vloeistof, voor een aanzienlijk deel van zijn kaliumvoorraad is ontdaan, klopte, evenzeer langdurig, op van buiten alzijdige aangebrachte polonium-bestraling. Deze kloppingen hebben plaats zonder bijkomstige tonusverhooging. Het polonium wordt bij het begin der figuur weggenomen en het hart komt tot rust.

---

[1]) ZWAARDEMAKER en T. P. FEENSTRA, C. R. Soc. de biologie, t. 84, p. 377. Paris 1921. ZWAARDEMAKER, Klin. Wochenschr. Jahrg. I, N^0. 11. 1922. Arch. intern. de Physiol. vol. 18, p. 284, 1921.

[2]) Een ander voorbeeld bij ZWAARDEMAKER en G. GRIJNS, Arch. néerland. de physiol. t. 2, p. 502, 1918.

Behalve in tonus-toestand kunnen zich de beide automatiën onderscheiden in de verhouding der regelmatig pulseerende harten tegenover de werking van den constanten stroom, tegenover wisselstroom en diathermie. Deze verschillen werden door Dr. DEN BOER in zijn dissertatie [1]) beschreven, zoodat ik daarop niet terug wil komen.

Het hart heeft ons in deze korte schets ter typeering der beide automatiën, de natuurlijke, die op de radio-activiteit van kalium of rubidium berust en de artificieele, die door de radio-activiteit van uranium, thorium, ionium, radium, emanatie kan worden gewekt, gediend. Op geheel overeenkomstige wijze stemmen de alpha- en beta-automatiën van darm en uterus onderling overeen. In tonusopzicht bieden zij dezelfde verschillen. Aldus mag men aan het bovenstaande wel eenige meer algemeene beteekenis toekennen dan de bevindingen aan de harten van petromyzonten, alen, kikvorschen, padden, schildpadden, konijnen, op zich zelf, zouden meebrengen.

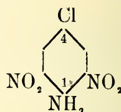
[1]) M. DEN BOER, Dissertatie. Utrecht 1 Maart 1921.

Scheikunde. — A. F. Holleman: *„Monochloortrinitrobenzolen.”*

Van de zes mogelijke isomeren waren er tot nu toe slechts twee bekend, nl. het pikrylchloride en een door Nietzki gewonnen product (zie onder). Voor het onderzoek naar de vervangbaarheid van substitnenten was het noodig ook de vier andere isomeren te bereiden. Tot nu toe heb ik er drie in handen kunnen krijgen en zoude zonder twijfel met de publicatie mijner resultaten gewacht hebben, tot het geheele onderzoek was voltooid, ware het niet, dat ik toevallig vernam, dat aan dit zelfde onderwerp ook van andere zijde gewerkt wordt.

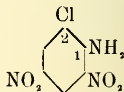
I. (Cl 1; NO_2, NO_2, NO_2)

1-*chloor*-3, 4, 5-*trinitrobenzol.* Deze verbinding is gemakkelijk toegankelijk; het is wel bevreemdend, dat zij niet reeds sinds langen tijd bekend is. Voor hare bereiding gaat men nit van het chloordinitraniline 1, 4, 2, 6 waarin volgens de methode van Körner en Contardi de NH_2-groep door NO_2 wordt vervangen. De opbrengst aan ruw product bedraagt 70°/₀ van de theorie en bij de zuivering is slechts weinig verlies. Men kan de stof uit benzol omkristalliseeren. Zij smelt dan bij 168°. Groote gele kristallen.

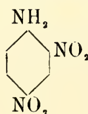


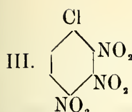
II. (Cl; NO_2, NO_2, NO_2)

1-*chloor*-2, 3, 5-*trinitrobenzol.* Deze verbinding ontstaat bij zeer energische nitreering van 1-chloor-2-3-dinitrobenzol met een mengsel van rookend salpeterzuur en oleum van 50°/₀. Men verhit 5 uur op 160—170°. Na uitgieten in water verkrijgt men een olie, waarin zich na eenigen tijd kristallen vormen. Door centrifugeeren worden deze afgescheiden en nit alcohol omgekristalliseerd. Smp. 106°. De structuur dezer verbinding werd bewezen door haar met alcoholische ammonia te behandelen, waardoor 2-chloor-4,6-dinitraniline wordt verkregen, smp. 159°. Deze verbinding is bekend. Zij kon echter veel gemakkelijker dan volgens de tot nu toe gebruikte methoden worden

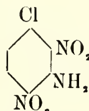


bereid door chloreeren van 2-4-dinitraniline met $KClO_3$ in zoutzure oplossing. De intreding eener NO_2-groep op de plaats 5 in 1-monochloor-2,3-dinitrobenzol is zeer verrassend daar deze groep op *m* ten opzichte van Cl en op *p* ten opzichte van een nitrogroep komt te staan.

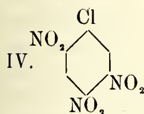




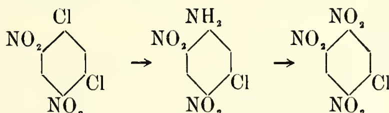
1-chloor-2,3,4-trinitrobenzol. Bij de nitratie van 1-chloor-2,3-dinitrobenzol op de onder II aangegeven methode bevat de olie, uit welke II is gekristalliseerd, dit derde isomeer. Het kristalliseert er uit, na lang staan, in kleurlooze naaldjes van het smp. 69°. Zij worden door omkristalliseeren uit alcohol gezuiverd. De structuur dezer verbinding kan eveneens door behandeling met alcoholische ammonia worden bepaald. Indien men de inwerking slechts kort laat duren, wordt enkel één der nitrogroepen door NH_2 vervangen. Het gevormde aniline heeft de structuur



want door ontamideeren wordt er het 1-chloor-2-4-dinitrobenzol uit verkregen. Dit aniline heeft het smp. 112°; het was tot nu toe onbekend.



1-chloor-3, 4, 6-trinitrobenzol. Deze verbinding werd reeds door Nietzki bereid door nitratie van 1-chloor-3,4-dinitrobenzol. Bij herhaling van zijn proeven bleek mij, dat de opbrengst gering en vooral zeer wisselvallig is daar òf de nitratie onvolledig blijft, òf de reactie zoo hevig is dat totale destructie plaats heeft. Beter is het daarom den volgenden gang te nemen:



De substitutie van Cl door NH_2 geschiedt in alcoholische oplossing op het waterbad onder inleiding van ammoniakgas, totdat een proefje het juiste smp. 174° vertoont. Volgens Körner en Contardi kan daarna NH_2 door NO_2 worden vervangen. Het ruwe product is zwart gekleurd. Het kan gezuiverd worden door koken met salpeterzuur 1.4, gevolgd door omkristalliseeren uit alcohol. Het smp. is 116°, zooals door Nietzki is opgegeven.

Voor het laatste isomeer het 1-chloor-2, 3, 6-trinitrobenzol, is tot nu toe geen bereidingswijze gevonden; vermoedelijk is het ook aanwezig in de olie, die bij de nitratie van 1-chloor-2,3-dinitrobenzol wordt verkregen.

Cl
NO_2 NO_2
NO_2

Amsterdam, Juni 1922. *Org. Chem. Lab. der Universiteit.*

Plantkunde. — W. E. DE MOL: *„Het verdwijnen der diploide en triploide magnicoronate narcissen uit de groote cultures en het er voor in de plaats treden van tetraploide vormen".*

(Aangeboden door de Heeren G. VAN ITERSON JR. en F. A. F. C. WENT).

I. *Inleiding.*

Gelijktijdig met het opsporen der oorzaken, waardoor de in Holland gekweekte varieteiten van *Hyacinthus orientalis* zoozeer in grootte en vorm verschillen, ben ik aangevangen een zelfden arbeid te verrichten betreffende in cultuur zijnde narcissensoorten en -hybriden. Deze vergelijkende onderzoekingen hebben vermeldenswaardige resultaten gehad. Ze brachten mij o. a. tot de slotsom, dat, evenzoo goed als bij *Hyacinthus orientalis*, de opvallend groote afmetingen van bollen, bladeren en bloemen, waardoor de thans gecultiveerde bastaarden van *Narcissus Pseudonarcissus* gekenmerkt zijn, in hoofdzaak gelijken tred houden met het aantal chromosomen, waaruit volgens mijn cytologische waarnemingen, de somatische kernen bestaan.

Dit verschijnsel, dat bij *Hyacinthus orientalis*, voor zooverre ik het heb kunnen nagaan, uitsluitend in de Hollandsche cultures opgetreden is, doet zich betreffende *Narcissus Pseudonarcissus* zoowel in Engeland als in Nederland voor en wel in sterkere mate dan bij de hyacinth. Bij deze laatste zijn hoogstwaarschijnlijk nog geen tetraploide planten ontstaan; bij *Narcissus Pseudonarcissus* meerdere malen.

II. *Eenige resultaten van het cytologisch onderzoek.*

De preparaten, die ik voor mijn cytologische onderzoekingen der narcissen gebruikt heb, zijn op dezelfde wijze vervaardigd als die der hyacinthen. De dikte der coupes bedraagt, al naar de grootte der cellen en kernen, 10 of 15 μ.

ASCHERSON en GRAEBNER (1) vermelden als 1^e^ sectie van het subgenus *Eunarcissus* de *Magnicoronati*. Deze sectie wordt alleen gevormd door de verzamelsoort *N. Pseudonarcissus*, welke zij in 2 ondersoorten, *N. festalis* en *N. minor* verdeelen. Gemakshalve houd ik mij bij het beschrijven der bestudeerde varieteiten aan deze indeeling, met dien verstande, dat ik de ondersoort *N. minor* voorop stel.

1. *N. minor.*

De somatische kernen van *N. minor* (den typus), *N. nanus, N. minimus* en *N. cyclamineus* (die het best tot de ondersoort *N. minor* te rekenen is) bestaan uit 14 slangvormige chromosomen, 10 langere en 4 kortere. Op dwarse doorsnede zijn ze rond.

2. *N. festalis.*

a. Diploide varieteiten.

De somatische kernen van *N. muticus* (syn. *abscissus*), *Capax plenus* (die misschien tot *N. minor* gerekend moet worden), *Telamonius plenus* (Dubbele Sion, Wilmer's great double golden yellow Daffodil, large old double yellow trumpet Daffodil) bevatten eveneens 14 chromosomen, die door mij van de vorige niet onderscheiden kunnen worden.

b. Heteroploide varieteiten.

N. Johnstoni var. Queen of Spain bezit somatische kernen met 20 chromosomen. Bij *Maximus* en *Gouden Spoor* bestaan deze kernen uit 21 chromosomen, zoodat deze varieteiten, te oordeelen naar het aantal, triploid zijn.

De kernen van *Bicolor Victoria* en *Buttonhole* (door knopvariatie uit *Bicolor Victoria* ontstaan) bevatten 22 chromosomen. De chromosomen-garnituur beider vormen is gelijk.

De varieteiten *King Alfred* en *van Waveren's Giant* zijn, afgaande op het aantal chromosomen, tetraploid, want hier bestaan de somatische kernen uit 28 chromosomen.

Bij alle 14 genoemde en onderzochte vormen komen de chromosomen — de langere en de kortere — in grootte en vorm overeen. De diploide kernen bestaan steeds uit 10 langere en 4 kortere chromosomen. Het is mij nog niet mogelijk, nauwkeurig op te geven uit hoeveel langere en kortere chromosomen de kernen der heteroploide vormen bestaan. Daarvoor is het noodzakelijk, meer dan 3000 deugdelijke coupes met zich deelende kernen na te gaan; dit aantal is thans door mij bestudeerd. Wellicht verschillen de langere chromosomen en de kortere onderling niet in lengte en breedte. Evenmin als bij *Hyacinthus orientalis* zullen de paren langere of kortere chromosomen onderling door typeerende constante vormverschillen gekenmerkt zijn, zooals Stomps (3) ze beschrijft van *N. poeticus.*

III. *Zelfbestuiving bij diploide, triploide en tetraploide vormen.*

In tegenstelling met *Hyacinthus orientalis* levert bij deze cytologisch te onderscheiden categorieën zelfbestuiving goede practische resultaten op. Uit de weinige zaden van de diploide *N. minimus, minor,*

cyclamineus (en *N. triandrus albus*), bekomen in 1913, 1914 en 1915, heb ik planten gekweekt, die in bollen, bladeren en bloemen niet van de oudersoort te onderscheiden zijn.

Door zelfbestuiving van de triploide *Gouden Spoor* heb ik eenige planten verkregen, die in vorm en grootte onderling en van de oudersoort verschillen.

Door zelfbestuiving van de tetraploide varieteit *King Alfred* heb ik in 1914 en 1915 honderden zaden verkregen. In 1916 bezat ik er ± 1400 bolletjes van. Dit voorjaar bloeiden een 50-tal bloemen, die in vormen en afmetingen ten zeerste van elkaar en van *King Alfred* verschilden. Ze waren grootendeels kleiner dan de oudersoort. De tetraploide *Van Waveren's Giant* is eveneens met goed succes met zichzelf te bestuiven.

IV. *Besluit.*

1. Van de onderzochte varieteit *Maximus* wordt vermeld, dat ze reeds in 1600 voorkwam. Hieruit volgt, dat reeds voor 3 eeuwen triploidie bestond bij de grootkronige narcissen. De toestand der triploidie moet bij wilde of verwilderde vormen reeds ingetreden zijn, daar genoemde varieteit en *Gouden Spoor* (tusschen 1885 en 1888 in cultuur genomen) wellicht niet in kweekerijen ontstaan zijn. (Zie 6). Van de in het wild groeiende *N. Johnstoni Queen of Spain* neemt Baker aan, dat het een hybride is tusschen *N. Pseudonarcissus* en *N. triandrus*. Is dit juist, — en de in cultures tot stand gekomen bastaarden dezer twee soorten brengen mij er toe, dit niet te betwijfelen — dan is deze varieteit *Queen of Spain* naar alle waarschijnlijkheid een bastaard tusschen een heteroploiden vorm van *N. Pseudonarcissus* en *N. triandrus,* daar deze laatste naar mijn bevindingen diploid is en dezelfde chromosomengarnituur bezit als de reeds genoemde diploide narcissen.

2. Houden wij ons aan de indeeling van Asch. en Gr., dan blijkt ons, dat in het ras of de groep *N. Pseudonarcissus festalis major* het verschijnsel der heteroploidie is opgetreden, de verscheidenheid, waaruit vooral de moderne, groote tuinvormen door hybridisatie zijn voortgekomen.

Op zeer merkwaardige wijze is de grootte-toename dezer in cultuur zijnde vormen te vervolgen. Tot 1885 — de diploide *Sion* was toen een hoofdcultuursoort — werden wel in hoofdzaak diploide varieteiten gekweekt. Met het in cultuur nemen van *Gouden Spoor* is de periode der triploide tuinvormen ingeluid.

Er wordt gebastaardeerd tusschen *Maximus, Gouden Spoor* en andere waardevolle varieteiten. Het gevolg is, dat er grootere vor-

men ontstaan, waarvan *King Alfred* (Engeland; Firma KENDALL) de matador is. Daarmee breekt het tijdperk der tetraploide verscheidenheden aan (1899).

Zooals binnen de grenzen der diploidie met *Telamonius plenus*, binnen die der triploidie met *Gouden Spoor* het culminatiepunt in grootte bereikt schijnt te zijn, zoo is dit onder de tetraploide vormen misschien met *Van Waveren's Giant* het geval. Doch deze wordt thans weer overtroffen door magnicorouate narcissen met in een of meer opzichten nog grootere afmetingen (o. a. *Early Giant*, *Apothéose*, *Ajax Grand Vizier*, *Imperator* en *Mammoth*; men zie hiervoor het Weekblad voor Bloembollencultuur, 32e jrg., 1922, Nos. 85, 87, 89, 91 en 93), zoodat verondersteld mag worden, dat er reeds hypertetraploide vormen bestaan. Hiermee in verband rijst de veelbeteekenende vraag, of het aantal chromosomen onbepaald kan blijven toenemen. Of: bestaat er limitatie? Zoo ja: waar is de limiet?

Ditzelfde vraagt BEUMER zich af ten opzichte van het toenemen in grootte (Weekblad n°. 101). Men zie voor eenige afmetingen in m.M. de volgende tabel; ze zijn ongeveer gelijk aan die welke opgegeven staan in de publicatie van SYDENHAM (4) behalve die van *Mammoth*, die vermeld worden in Weekblad n°. 93.

Naam der varieteit	Diameter perianth	Tepalen		Paracorolle		Aantal chromosomen
		lengte	breedte	lengte	breedte	
Queen of Spain	82	35	15	28	28	20
Bicolor Victoria	101	44	35	44	44	22
King Alfred	107	40	28	44	50	28
Van Waveren's Giant	127	50	38	50	50	28
Mammoth	140	?	?	55	60	?

3. Het spreekt van zelf, dat ik de planten, die ik uit *Gouden Spoor* en *King Alfred* verkregen heb, thans niet aan een cytologisch onderzoek kan offeren. Doch ook zonder dit onderzoek te hebben verricht, komt het mij, vooral wanneer ik deze waarnemingen toets aan die van WINKLER bij *Solanum* (5) en die van VAN OVEREEM bij *Oenothera* (2) waarschijnlijk voor, dat deze zoozeer de aandacht trekkende vorm- en grootte-verschillen in prima instantia toe te schrijven zijn aan een onregelmatige verdeeling der chromosomen bij de reductie-deeling, waarvan ongelijkmatige combinatie van geslachtskernen het onvermijdelijke gevolg is.

LITERATUUR.

1. Paul Ascherson en Paul Graebner. Synopsis der mitteleuropaïschen Flora, Bd. 3, Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1905—1907.

2. Casper van Overeem. Ueber Formen mit abweichender Chromosomenzahl bei *Oenothera*. Beihefte zum Bot. Centralbl., Bd. 38, Abt. I, Heft 1, 1921.

3. Theo J. Stomps. Gigas-Mutation mit und ohne Verdoppelung der Chromosomenzahl. Zeitschr. f. ind. Abst. u. Vererb. Bd. 21, Heft 2, 1919.

4. Robert Sydenham. All about *Daffodils*. sec. edition, Midland Daffodil Society, 1911.

5. Hans Winkler. Ueber die Entstehung von genotypischer Verschiedenheit innerhalb einer reinen Linie. Deutsche Gesellschaft für Vererbungswissenschaft. Bericht über die Gründung und die erste Jahresversammlung. Leipzig. Borntraeger, 1921.

6. D. J. M. Wüstenhoff en R. H. Beerhorst. De Narcis. Leiden, Batteljee en Terpstra, 1908.

Plantenphysiologisch Laboratorium van Prof. Dr. Ed. Verschaffelt, *Hortus Botanicus, te Amsterdam.*

Wiskunde. — L. J. Smid Jr.: *„Aantallen cirkels, die vlakke krommen raken, bepaald door afbeelding op de puntruimte.”*

(Aangeboden door de Heeren Hendrik de Vries en Jan de Vries).

De cirkels van een plat vlak (ontaardingen inbegrepen) zijn ééneénduidig uitzonderingsloos af te beelden op de punten eener projectieve ruimte (R. Mehmke, Zeitschrift für Mathematik und Physik 24 (1879)). Hiertoe kan men o.a. aldus komen:

Zij W een umbilicaalpunt van een kwadriek O^2 en w het raakvlak in dat punt, B een vlak evenwijdig aan w. Een vlakke doorsnee van O^2 met zijn pool ten opz. van O^2 worden uit W geprojecteerd tot een cirkel in B met zijn middelpunt en omgekeerd. We beschouwen die pool als het beeld van den cirkel.

In 't bijzonder kan men voor O^2 een omwentelingskwadriek nemen, waarvan W een top is. Is O^2 bovendien een bol dan verkrijgt men de afbeelding van Prof. Jan de Vries (Verhandelingen 29), laat men echter W naar het ∞ gaan, dan wordt het de afbeelding van Dr. K. W. Walstra (Verhandelingen 25).

Prof. Hk. de Vries heeft cyclografisch bestudeerd de cirkels, die raken aan een in B gelegen kromme C van den graad μ, klasse ν, die ε maal door beide cirkelpunten gaat (met ε verschillende, in het eindige gelegen raaklijnen die er C in $\varepsilon + 1$ punten snijden), de lijn g_∞ in σ verschillende punten gewoon raakt en verder geen andere singulariteiten heeft dan δ dubbelpunten, $\varkappa$ keerpunten, τ dubbelraaklijnen en ι buigraaklijnen. (Verhandelingen 8).

Men komt tot dezelfde resultaten door bovengenoemde afbeelding. Wij vermelden slechts de voornaamste.

De kromme C wordt uit W op O^2 geprojecteerd tot een kromme, welke bestaat uit de beide beschrijvenden door W, ε-maal geteld en een kromme k van den graad $n = 2\mu - 2\varepsilon$ welke $(\mu - 2\varepsilon)$-maal door W gaat. σ paren raaklijnen in W vallen samen, doordat de parabolische takken van C aanleiding geven tot keerpunten van k in W. Verder heeft k nog δ dubbelpunten, $\varkappa$ keerpunten en $(\mu - \varepsilon)(\mu - \varepsilon - 1)$ schijnbare dubbelpunten en geen stationnaire raaklijnen. Door de formules van Plücker vinden we verdere voor k kenmerkende getallen.

Uit den aard der afbeelding volgt, dat de punten van het raaklijnenoppervlak L van k, de cirkels voorstellen, die C loodrecht snijden. De raakvlakken aan O^2 in de punten van k omhullen een ontwikkelbaar oppervlak K, welks punten de raakcircels van C

voorstellen, terwijl de punten van de keerkromme l van K, de osculatiecirkels van C afbeelden. De punten, raaklijnen en osculatievlakken van k zijn polair verwant met de osculatievlakken, raaklijnen en punten van l. Uit de kenmerkende getallen van k en L vinden we dus door dualiseering de kenmerkende getallen van l en K, o.a.:

Graad van l: $m = \iota + 3\mu - 6\varepsilon - 2\sigma$

Graad van K: $r = 2\mu + \nu - 4\varepsilon - \sigma$

Keerpunten van l: $\beta = 5\mu - 3\nu + 3\iota - 8\varepsilon - 3\sigma$

Graad v. dubbelkromme van K: $x = \frac{1}{2}\{(2\mu + \nu - 4\varepsilon - \sigma)^2 - 13\mu - \nu - 3\iota + 24\varepsilon + 7\sigma\}$.

Daaruit volgt o. a.:

Tot een gegeven bundel behooren r raakcirkels van C, maar tot een concentrische bundel slechts $r - (\mu - 2\varepsilon)$ eindige (klasse van de evoluut). Hebben we 3 krommen C_1, C_2, C_3, dan hebben de oppervlakken K_1, K_2, K_3, totaal $r_1 r_2 r_3$ punten gemeen, waarvan echter $4(\mu_1 - 2\varepsilon_1)(\mu_2 - 2\varepsilon_2)(\mu_3 - 2\varepsilon_3)$ in W vallen. De rest is het aantal cirkels, dat de 3 krommen raakt.

Door een gegeven punt gaan m osculatiecirkels van C. De projectie van l uit W op B is de evoluut; l gaat σ keer door W, dus de graad van de evoluut is $m - \sigma$. De evoluut heeft in het eindige β keerpunten (toppen van C) en bovendien $\mu - 2\varepsilon - 2\sigma$ oneindigverre, die ontstaan doordat $\mu - 2\varepsilon - 2\sigma$ raaklijnen van l door W gaan, in w liggen en hun raakpunt buiten W hebben.

Door een punt gaan x cirkels die C tweemaal raken. De meetkundige plaats van de middelpunten der dubbelrakende cirkels is de projectie van de dubbelkromme van K. Deze gaat echter $s = (\mu - 2\varepsilon)(\mu - 2\varepsilon - 1) - \sigma$ maal door W, zoodat de graad van de projectie slechts $x - s$ is.

Het aantal raaklijnen van l, die l opnieuw snijden, is $\gamma = rm + 12r - 14m - 6n$. Daarvan liggen er $2\sigma(\mu - 2\varepsilon - 2)$ in w door W. De rest geeft het aantal kromtecirkels, die C nog eens raken.

Het aantal drievoudige punten van K is

$$t = \frac{1}{6}\{r^3 - 3r(r + n + 3m) - 58r + 42n + 78m\}.$$

Daarvan worden er echter

$$4\,\frac{(\mu - 2\varepsilon)(\mu - 2\varepsilon - 1)(\mu - 2\varepsilon - 2)}{1\,.\,2\,.\,3} - 2\sigma(\mu - 2\varepsilon - 2)$$

geabsorbeerd door W. De rest geeft het aantal cirkels, die C driemaal raken.

Bij uitwerking krijgen deze formules, zooals het behoort, denzelfden vorm als die van Prof. DE VRIES.

Physiologie. — A. A. Weinberg: „*Over ademhalingsschommelingen in het galvanogram van den mensch.*"

(Aangeboden door de Heeren E. D. Wiersma en H. J. Hamburger).

Bij een onderzoek naar de psychophysiologische beteekenis van den psychogalvanischen reflex, dat binnenkort uitvoerig zal worden gerefereerd, rees de vraag, of de ademhalingsarythmieën in het plethysmogram, welke het gevolg zijn van een overwegen van den invloed van den sympathicus, resp. van den vagus op het hart [1]), ook gepaard gaan met schommelingen in den zoogenaamden ruststroom van het galvanogram. Om dit uit te maken, werd van de volgende proefopstelling gebruik maakt.

Als proefpersoon dienden gezonde menschen in den leeftijd van 20—40 jaar, bij wie geen afwijkingen van het hart of van de urine waren te constateeren. De stroom werd met onpolariseerbare electroden afgeleid uit de baden van een viercellenbad en geregistreerd met den snellen, gevoeligen electrocardiograaf van Siemens en Halske. De onpolariseerbare electroden bestonden uit poreuse potten, gevuld met verzadigde zinksulfaatoplossing, met zinkstaaf; deze potten waren geplaatst in de baden, die met op lichaamstemperatuur verwarmde physiologische keukenzoutoplossing waren voorzien. De stroom werd met behulp van de compensatiemethode opgenomen, daar bij de condensatormethode [1]) de langzame schommelingen van den stroom niet kunnen worden waargenomen. De gevoeligheid van den galvanometer, die vóór elke afleiding opnieuw werd gecontroleerd, bedroeg 4 m.V. per cM. Als afleidingen voor den stroom koos ik gemakshalve de drie, welke gebruikelijk zijn bij het opnemen van het electrocardiogram. Met de methode van Einthoven en Roos [2]), waarbij vinger-electroden worden gebezigd en die het voordeel heeft, niet door het electrocardiogram te worden gecompliceerd, heb ik voor deze proeven geen voldoende resultaten kunnen verkrijgen. Voor verdere bijzonderheden van de inrichting van de proeven zij verwezen naar de mededeeling in het Nederlandsche Tijdschrift voor Geneeskunde (l.c.).

Bij alle tot dusverre op deze wijze onderzochte proefpersonen (vijftien) waren ademhalingsschommelingen in het niveau van de electrische kurve waar te nemen. Voorwaarde was slechts, dat de proefpersonen volkomen rustig waren en door niets werden afgeleid. Zoodra ze min of meer gepraeoccupeerd waren, hetzij door het onderzoek, hetzij door de nawerking van emotioneerende ge-

---

[1]) A. A. Weinberg, Ned. Tijdschrift v. Geneeskunde; 66, II, 343, 1922.

[2]) W. Einthoven en J. Roos, Pflüger's Archiv; 189, 126, 1921.

beurtenissen, verdwenen de ademhalingsschommelingen van het galvanogram, terwijl bij nog sterkere praeoccupatie andere niveau-veranderingen verschenen, welke onafhankelijk waren van de respiratie. Al deze wijzigingen in het verloop van de galvanische kurve loopen parallel met de schommelingen in het niveau van het plethysmogram, hetzij in dezelfde, hetzij in tegengestelde richting. Als voorbeeld van de ademhalingsschommelingen in het galvanogram moge kurve I dienen.

De volgende bedenkingen kunnen rijzen tegen de interpretatie van deze schommelingen, dat zij in verband zouden staan met de ademhalingsschommelingen in het evenwicht tusschen het sympathische en het parasympathische (resp. vagus) zenuwstelsel:

a. De schommelingen zijn het gevolg van de bewegingen van de ademhalingsspieren.

b. Zij zijn het uitvloeisel van veranderingen in den electrischen weerstand door rhythmische bewegingen van den arm tijdens de ademhaling.

c. Zij worden veroorzaakt door de respiratoire schommelingen in de bloedsvulling van de extremiteiten.

Tegen de eerste bedenking pleit, dat bij praeoccupatie de schommelingen verdwijnen (kurve II), terwijl de bewegingen van de ademhalingsspieren voortduren. Dit verschijnsel zou eveneens als argument tegen de tweede bedenking kunen gelden, evenals het feit, dat de proefpersoon de handen steeds lieten rusten op den bodem van de armbaden, waardoor de toch al uiterst geringe bewegingen van den bovenarm aanmerkelijk, zoo niet geheel, gedempt werden. Ik heb echter bij zes personen de bewegingen van den bovenarm geregistreerd met behulp van een zeer gevoelige pelot, welke aan het armbad was bevestigd en met de van een knop voorziene caoutchouc-membraan tegen den m. biceps rustte. Hierbij bleken de bewegingen van den bovenarm niet van invloed te zijn op het verloop van het galvanogram. Zoo zijn in kurve III de bewegingen van den bovenarm duidelijk weergegeven; van schommelingen in het niveau van de galvanische kurve is echter geen spoor te zien. Uit kurve N°. IV blijkt verder, dat zelfs veel sterkere onwillekeurige armbewegingen geen invloed hebben op het verloop van het galvanogram.

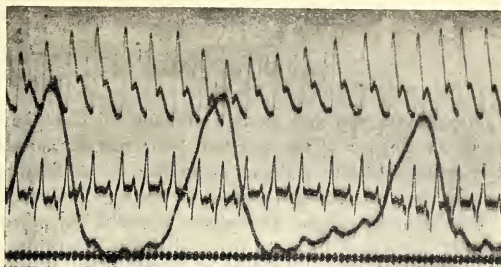
Dat ten slotte de electrische veranderingen bij de ademhaling niet haar oorzaak vinden in de bloedvulling van de extremiteiten, wordt gedemonstreerd door kurve V, waarin duidelijke respiratoire schommelingen van het galvanogram voorkomen, hoewel de extremiteiten, waarvan de stroom werd afgeleid, door afbinding bloedloos gemaakt waren.

hysmogram

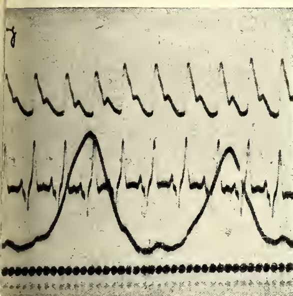
mhaling Insp Exp

vanogram

l ($^1/_5$ sec.)

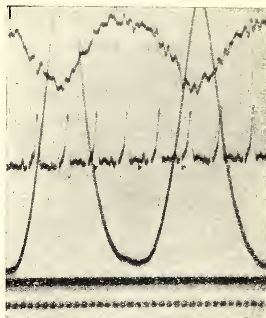


I. G. T. H. ♀ 22 jr. 3 VI '22. Afl. I. Comp. Rustkurve.



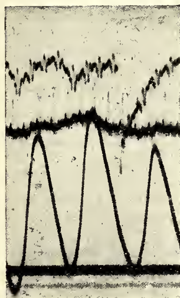
II. Dezelfde. 3 VI '22 Afl. I. Comp. Spanningskurve.

Bewegingskurve; rechter bovenarm.

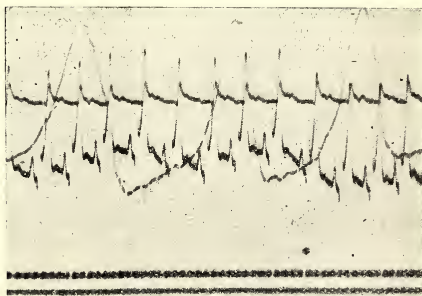


III. S. v. d. G. ♀ 31 jr. 19 VI '22. Afl. II. Comp. Spanningskurve met contrôle.

ewegings-
rve; linker
ovenarm



IV. G. T. ♀ 39 jr. 6 VI '22. Afl. III. Comp. Rustkurve met contrôle.



V. D. T. ♂ 21 jr. 9 VI '22. Afl. II. Comp. Rustkurve bij bloedlooze rechter arm en linker been. Plethysmogram linker hand.

SAMENVATTING.

Het galvanogram van den mensch vertoont bij lagen bewustzijnsgraad schommelingen, welke parallel gaan met de ademhaling en welke waarschijnlijk in verband staan met de ademhalingsschommelingen in den evenwichtstoestand in het onwillekeurige zenuwstelsel. Deze schommelingen verdwijnen namelijk bij praeoccupatie, worden niet beïnvloed door de onwillekeurige bewegingen van de armen bij de respiratie en zijn niet het gevolg van de wisselingen in de bloedvulling van de extremiteiten, waarvan de stroom wordt afgeleid.

Psychiatrisch Laboratorium der Rijks-
Juni 1922. *Universiteit te Groningen.*

Palaeontologie en Zoölogie. — EUG. DUBOIS: *„Phylogenetische en ontogenetische toeneming van het volumen der hersenen bij de Gewervelde dieren.”*

Een van de meest treffende en belangrijke palaeontologische feiten, bij het onderzoek der aardlagen ooit aan het licht gebracht, is dat van de uiterst geringe grootte, welke het encephalon bij de oudste vormen der Reptielen, Vogels en Zoogdieren bezat. Hierdoor onderscheiden zich deze, overigens zeer gedifferentieerde en dikwijls reusachtige oudste vertegenwoordigers hunner klasse op, in het oog van den vergelijkenden anatoom, haast belachelijke wijze van de spoedig na hen verschijnende en de tegenwoordige vormen.

Dit is, wat de Reptielen betreft, door de ontdekkingen van MARSH, vooral bekend geworden van de Dinosauria, de voornaamste landdieren van het mesozoïsche tijdvak. Niet zelden was bij deze het wervelkanaal in zijn geheel wijder dan de hersenruimte. Bij Stegosaurus, uit de onderste Krijtformatie in Wyoming, was de doorsnede van het sacraal kanaal (dit in verband met de groote achterpooten) tienmaal grooter dan die der schedelholte. Deze holte is bij een Diplodocus van 24 M. lichaamslengte, uit dezelfde lagen, slechts 9 cM. lang en 5 cM. breed, terwijl die van een volwassen alligator, bij een tiende dier maximale lichaamslengte van zijn mesozoïschen verren bloedverwant, $6^1/_2$ cM. lang en 3 cM. breed is. Maar ook bij de Theromorpha en de Pterosauria was de grootte der hersenruimte zeer gering.

Ichthyornis, door MARSH uit de bovenste Krijtformatie van Kansas beschreven, bezat slechts het derde deel der hersenruimte van de Groote Zeezwaluw (Sterna cantiaca), waarmede die getande mesozoïsche vogel in de grootte en den bouw van het skelet, waarschijnlijk ook in levenswijs, veel overeenkomst had.

In de klasse der Zoogdieren bezaten de eocene primitieve Carnivora, de Creodontia, zeer weinig encephalon, hetgeen bijzonder in het oog springt bij de vergelijking van het afgietsel der schedelholte van Arctocyon, uit het „basale” Eoceen van Reims, met dat van een hond van gelijke lichaamsgrootte (Fig. 1, A). De oud-eocene Condylarthra, uit welke de tegenwoordige afdeelingen der Hoefdieren beide zijn ontstaan, hadden eveneens buiten alle verhouding gering hersenvolumen; naast het afgietsel der schedelholte van Phenacodus

uit het onderste Eoceen van Wyoming, komt dat van een zwijn van gelijke lichaamsgrootte reusachtig uit (Fig. 1, B). Zeer gering hersenvolumen hadden ook andere eocene Hoefdieren, de Amblypoda. Aldus Coryphodon, uit het onderste Eoceen van Wyoming, in vergelijking met een even even grooten Rhinoceros (Fig. 1, C).

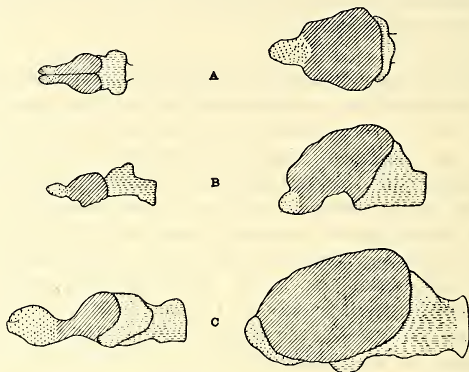


Fig. 1. Afgietsels der schedelholte van: A. Arctocyon en Canis; B. Phenacodus en Sus; C. Coryphodon en Rhinoceros. (Naar Osborn, „The Age of Mammals").

Het geringste volumen, in al deze gevallen, hebben de meest samengestelde, functioneel ingewikkeldste onderdeelen van het encephalon, bijzonder het cerebrum (in de afbeeldingen gearceerd). Deze vooral zijn nog niet uitgegroeid. Maar in het Mioceen, gedeeltelijk reeds in het Eoceen, bereiken de hersenen der Zoogdieren het volumen en de verhouding harer onderdeelen van de meeste tegenwoordige vormen.

Even treffend als die plotselinge, in ieder geval betrekkelijk snelle toeneming van het volumen der hersenen in de klassen Reptielen, Vogels en Zoogdieren is het andere palaeontologische feit, dat bij de Hominiden, die eerst geologisch zeer laat optreden, de hersenen reeds in de oudste der bekende schedels onmiddellijk het tegenwoordig volumen bezaten. De vroegere verwachting, dat aan die fossiele schedels een geleidelijke toeneming van het volumen der hersenen tot de exceptioneele grootte, door welker bezit de tegenwoordige Mensch zich zoo hoog boven de dierenwereld verheft, zou zijn aan te toonen, is niet verwezenlijkt geworden. Dit geldt evenwel niet voor Pithecanthropus, indien men dezen fossielen menschachtigen

Primaat niet tot eene bijzondere familie, doch tot de Hominiden wil rekenen. Hij bezat namelijk slechts twee derden van het hersenvolumen van den Australischen inboorling (waarmede hij in lichaamsgrootte en ook in de hoofdtrekken van den lichaamsbouw overeenkwam), doch twee maal dat van anthropoiede apen van gelijke lichaamsgrootte. Maar ook deze „voorlooper van den Mensch" treedt eerst laat — wel niet vóór het Plioceen — op. De overgang van zulk een hersenvolumen als dat der Anthropoiede Apen tot het tegenwoordige menschelijke schijnt in ieder geval een snelle geweest te zijn, en waarin halfweg nog dat van Pithecanthropus staat.

Aan dat hoogste orgaan van het dierlijk leven, waaraan ondoorgrondelijke levensverschijnselen gebonden zijn, valt aldus, in het geologisch verleden, vooruitgang zeker waar te nemen. Maar het is ook zeker, dat die phylogenetische groei van het encephalon als geheel en in zijn meest samengestelde onderdeelen, sprongsgewijs en veel zeldzamer plaats had dan die van de overige lichaamsdeelen, waarvan wij telkens en telkens, nu het eene, dan weder het andere, op de veelsoortigste wijze, zien toenemen in volumen en samengesteldheid, terwijl niet zelden het lichaam in zijn geheel tot reusachtige afmetingen uitgroeit.

De vraag ligt nu voor de hand in welke grootteverhouding hersenen en lichaam, door phylogenetischen en ontogenetischen groei, dat is toeneming van soort tot soort en van individu tot individu, bij de tegenwoordige volwassen dieren tot elkander zijn komen te staan.

Men kan er zich gemakkelijk van overtuigen, dat de grootte der hersenen, in volwassen staat door eene diersoort bereikt, zoowel afhangt van de grootte van het lichaam als van den ontwikkelingstrap waarop de hersenen staan, welke den graad der functies van het orgaan bepaalt.

Het verwondert ons niet, dat in de absolute gewichtshoeveelheid der hersenen de Mensch overtroffen wordt door de groote walvischsoorten. De grootste walvischsoort, die duizend maal zwaarder is dan de Mensch, bezit vijf maal diens hersengewicht. Het spreekt ook van zelf, dat zulk een reusachtige kattesoort als de Tijger veel grooter hersenen heeft dan de Huiskat; bij vier-en-zestig maal haar lichaamsgewicht heeft de Tijger tien maal haar hersengewicht. Binnen eene zelfde soort blijvend, vinden wij bij een volwassen Huishond van wolfgrootte, met ongeveer 40 K.G. lichaamsgewicht, het dubbele hersengewicht van een schoothondje, dat slechts 2 K.G. weegt.

Maar behalve van de grootte van het lichaam hangt de grootte der hersenen toch ook af van den ontwikkelingstrap waarop dit

orgaan staat, van de bijzondere bouw en verrichtingen der organen en andere niet eenvoudig meetbare factoren, welke de cephalisatie van het centraal zenuwstelsel bepalen. Vergelijken wij den Mensch met dieren van gelijk lichaamsgewicht, schakelen aldus den factor lichaamsgewicht uit, dan zien wij hem alle dieren ver overtreffen. Hij bezit drie maal het hersengewicht van een even zware anthropoiede apensoort en ruim zes maal dat van de even zware Gazel. Wij kunnen ook zeggen dat de cephalisatie-coëfficient k van den Mensch drie maal zoo groot is als die der Anthropoiede Apen en ruim zes maal zoo groot als die van de Gazel.

Voor de Kat en den Tijger mogen wij gelijke cephalisatie aannemen en zien toch het lichaamsgewicht in veel sterker verhouding toenemen dan het hersengewicht. Hetzelfde vinden wij bij de vergelijking van de Muis met de Rat, van de Dwergantilope met de Beisa-antilope, enz. Blijkbaar zijn de gewichten van hersenen en lichaam, ook bij gelijke organisatie van dat orgaan, niet eenvoudig evenredig aan elkander. De groote soort van hetzelfde genus en ook het groote volwassen individu der soort Huishond heeft steeds, met betrekking tot het lichaamsgewicht, minder hersengewicht dan de kleine soort en het kleine volwassen individu. Wegens gelijkheid der dichtheden kan men voor de gewichten ook de volumina stellen en het zou dus kunnen zijn, dat een andere maat van het lichaam dan de inhoudsmaat, bijvoorbeeld de vlaktemaat, die evenredig is met de $^2/_3$ macht van de inhoudsmaat, waarvoor men ook het gewicht P van het groote en het gewicht p van het kleine dier kan stellen, de hersenhoeveelheid — volumen of gewicht — der soorten bepaalt. Daarvoor schijnt inderdaad veel te zeggen, want de zintuigvlakken, de physiologische doorsneden der spieren, die de spierkracht bepalen, het oppervlak van het lichaam, waarvan de stofwisseling afhangt, zijn evenredig met de vlaktemaat van het lichaam. De hersengewichten E en e van twee, alleen in lichaamsgrootte verschillende, doch in hun geheele organisatie overigens gelijke dieren kunnen wij altijd stellen $E = kP^r$ en $e = kp^r$ en dan den relatie-exponent r, die de macht van het lichaamsgewicht aangeeft met welke het hersengewicht toeneemt en afneemt, berekenen uit de vergelijking $r = \frac{\log E - \log e}{\log P - \log p}$ en vinden $k = \frac{E}{P^r}$.

Vijf-en-twintig jaar geleden vond ik aldus [1]), gebruik makend van

---

[1]) Eug. Dubois, De verhouding van het gewicht der hersenen tot de grootte van het lichaam bij de Zoogdieren. Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Tweede Sectie. Deel V, N⁰. 10. 1897.

de een jaar te voren door MAX WEBER [1]) gepubliceerde gewichtsbepalingen, als gemiddelde waarde van r bij zeven paren van zoogdiersoorten $^5/_9$, dus een iets kleiner exponent dan aan evenredigheid van het hersengewicht met de vlakteafmeting van het lichaam zou beantwoorden. De afwijking bleek constant te zijn en gelijke exponent werd in 1905 door LOUIS LAPICQUE en PIERRE GIRARD [2]) bij Vogels, in 1913 door mij [3]) bij Reptielen en Visschen gevonden. De exponent $^5/_9$ geldt ongetwijfeld voor alle Gewervelde diersoorten. Aan onvoldoendheid der gegevens kan die „vreemde macht" van het lichaamsgewicht daarom zeker niet worden toegeschreven; men kan hier maar niet te doen hebben met een „globale empirische wet, als limiet eener som van verschillende functies." De gevonden betrekking tusschen de gewichten van de hersenen en het lichaam moet een eenvoudige, rationeele zijn. Daar deze exponent de betrekking van soort tot soort aangeeft, eene betrekking die bij het

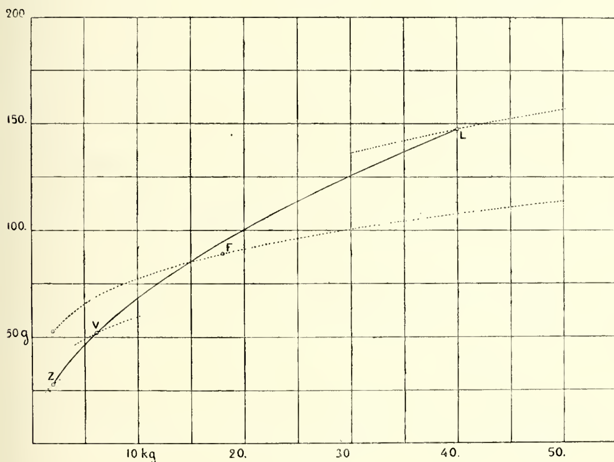


Fig. 2

ontstaan der soorten is tot stand gekomen, wil ik hem hier als *phylogenetische* exponent bestempelen.

[1]) MAX WEBER, Vorstudien über das Hirngewicht der Säugethiere, in Festschrift für CARL GEGENBAUR, p. 105—123. Leipzig 1896.

[2]) Comptes Rendus des séances de l'Academie des Sciences. Paris 1905, 1, Tome 140, p. 1057—1059.

[3]) Verslagen Wis- en Natuurk. Afd. Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Deel XXII, (1913), p. 596—600.

In het coordinatenstelsel van Fig. 2 zijn op de abscis lichaamsgewichten, in K.G., op de ordinaat hersengewichten, in G., aangegeven. De punten Z, V, F en L hebben betrekking op de gemiddelden dier gewichten van de soorten Canis zerda, Canis vulpes, Canis familiaris en Canis lupus. Door de volle exponentieele kromme $Z\ V\ L$, bepaald door de vergelijking $E = 0.41\ P^{5/9}$, en door het punt F, bepaald door de vergelijking $89 = 0.385 \times 18000^{5/9}$, is hier voor die soorten van het geslacht Canis de betrekking van hersengewicht en lichaamsgewicht grafisch voorgesteld. In fig. 3 is dezelfde betrekking voorgesteld door de volle logarithmische lijn, eene rechte, waarmede de lijnen van geslachten en soorten met andere cephalisatie evenwijdig zouden verloopen.

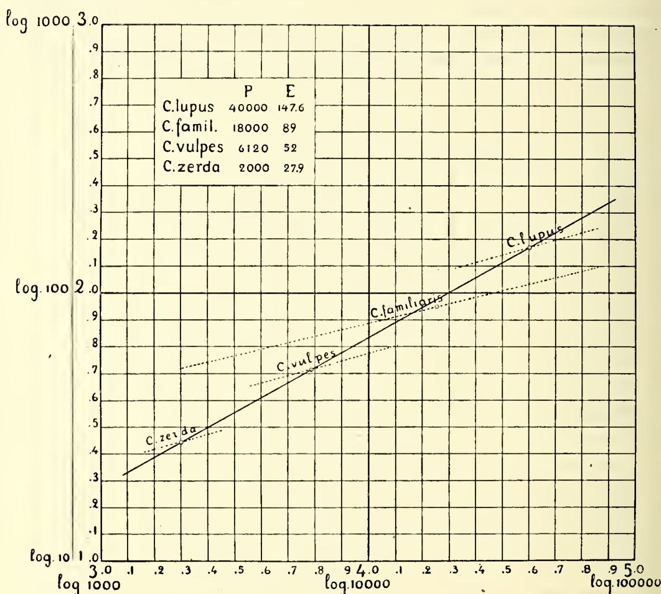


Fig. 3

Door LAPICQUE werd in 1898 voor den Huishond [1]) en door mij, onafhankelijk van den Franschen physioloog, in hetzelfde jaar, voor

[1]) L. LAPICQUE, Sur la relation du poids de l'encéphale au poids du corps. Comptes rendus de la Société de Biologie. Paris 1898, p. 63.

den Mensch[1]), bij vergelijking van groote met kleine volwassen individuen van een en dezelfde soort, een geheel andere relatie-exponent gevonden, namelijk ongeveer $^1/_4$, dat is minder dan $^5/_{18}$, de halve waarde van den van soort tot soort geldenden exponent. Voor den Mensch werd deze uitkomst, in 1907, bevestigd door LAPICQUE[2]); voor den Huishond kan ik thans, naar de nieuwe gewichtsbepalingen aan 150 Berlijnsche honden door BERTHOLD KLATT[3]) de door LAPICQUE naar de 188 Parijsche honden van RICHET[4]) verkregen uitkomst bevestigen.

Overeenkomstig lage interindividueele relatie-exponenten als voor den Mensch en den Huishond gelden nu ook binnen andere soorten. Om voor de hand liggende redenen: zeer belangrijke verschillen der lichaamsgewichten in het eene, talrijkheid der gewichtsbepalingen in het andere geval, leenen zich juist bijzonder de soorten Huishond en Mensch voor deze vergelijking der individuen. Maar zoo dikwijls treffen wij binnen andere soorten exponenten van overeenkomstige, om $^5/_{18} = 0.27\dot{7}$ of lager gelegen waarden aan, dat hier het bestaan van een andere, doch even reëele wet mag worden aangenomen.

Dezelfde betrekking van hersengewicht en lichaamsgewicht als tusschen groote en kleine volwassen individuen van den Mensch en den Hond geldt zeker ook voor het Paard. De gegevens zijn hier niet talrijk, maar de verschillen in lichaamsgewicht zijn nog al groot. Een zwaar Belgisch paard, bij CORNEVIN[5]), woog levend 1040 K.G. en zijne schedelcapaciteit was 805 cM^3.; een licht Camargue-paard had slechts 320 K.G. levendgewicht en zijne schedelcapaciteit werd op 585 cM^3. bepaald. Daaruit is een relatie-exponent 0,2708 te berekenen. Prof. J. C. EWART te Edinburg was zoo vriendelijk, mij den schedel te zenden van een zeer typischen Shetland pony, eene

---

1) EUG. DUBOIS, Ueber die Abhängigkeit des Hirngewichtes von der Körpergrösse beim Menschen. Archiv für Anthropologie. Band 25, p. 423—441.

2) L. LAPICQUE, Le poids encéphalique en fonction du poids corporel entre individus d'une même espèce. Bulletins et mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris. Séance du 6 Juin 1907. 5me Série, Tome 8, p. 315. Paris 1908.

3) BERTHOLD KLATT, Studien zum Domestikationsproblem. Untersuchungen am Hirn. Bibliotheca Genetica (E. BAUR). Band II. 180 pag. Mijne berekeningen worden gepubliceerd in „Bijdragen tot de Dierkunde". XXII. Leiden 1922.

4) CHARLES RICHET, Poids du cerveau, de la rate et du foie, chez les Chiens de différentes tailles. Physiologie. Travaux du Laboratoire de M. CHARLES RICHET. Tome Deuxième, p. 381—397.

5) CH. CORNEVIN, Examen comparé de la capacité cranienne dans les diverses races des espèces domestiques. Journal de médecine vétérinaire et de zootechnie, publié à l'École de Lyon, 3me Série, Tome 14, p. 24. 1889.

merrie van $36^1/_2$ inches of $92^1/_2$ cM. schofthoogte. De capaciteit bedraagt 475 cM^3. Aan Dr. C. KERBERT heb ik de mededeeling te danken van het lichaamsgewicht van zulk een, in den Amsterdamschen dierentuin levend paardje, een hengst van dezelfde grootte (schofthoogte 92 cM.) en schedellengte; het bedroeg 128 K.G. Door vergelijking met het zware Belgische paard van CORNEVIN vind ik nu een relatie-exponent 0.2528. De zwaarste van 15 hengsten, bij COLIN [1]), een Percheron van 501 K.G. doodgewicht, vergeleken met den lichtsten hengst („de petite taille") van die groep, van 288 K.G. doodgewicht, geeft 0,1855 relatie-exponent. Het zwaarste doode paard was vermoedelijk minder vermagerd dan het lichtste; vandaar de bijzonder lage exponent.

Voor twee groepen, ieder van zes tamme konijnen, gevormd uit de opgaven van MÜLLER [2]), de eene van 4386 G., de andere van 1727 G. gemiddeld lichaamsgewicht, vind ik een relatie-exponent 0,2512. Twee groepen, ieder van vijf mannelijke mollen, bij MANOUVRIER [3]), geven mij 0,234.

Acht tamme eenden, van gemiddeld 1756 G. lichaamsgewicht, vergeleken met een dwerg derzelfde tamme soort, van 755 G. lichaamsgewicht, naar opgaven van TIMMANN [4]), geven een relatie-exponent 0.3096. Een haan van 1745,7 G. lichaamsgewicht met een kip van 985,2 G. bij FALCK [5]) geven 0,2248 relatie-exponent.

Twee groepen, ieder van zes Brulkikvorschen (Rana catesbyana), bij DONALDSON [6]), van 244,5 en 164 G. gemiddeld lichaamsgewicht, geven mij een relatie-exponent 0,2516. Ook geven de gemiddelde schedelcapaciteiten van 9 mannelijke en 11 vrouwelijke Australische inboorlingen met betrekking tot de gemiddelde volumina der zes

---

[1]) G. COLIN, Traité de physiologie comparée des animaux. 3me Edition, Tome I, p. 302. Paris 1886.

[2]) E. MÜLLER, Vergleichende Untersuchungen an Haus- und Wildkaninchen. Zoologische Jahrbücher. (Spengel). Abteilung für Allgem. Zoologie and Physiologie der Tiere. Band 36, p. 585. Gesamttabelle XXV*a*.

[3]). L. MANOUVRIER in Dictionnaire de Physiologie par CH. RICHET, article „cerveau", p. 680.

[4]) O. TIMMANN, Vergleichende Untersuchungen an Haus- und Wildenten. Zoologische Jahrbücher, ibid., p. 653.

[5]) C. PH. FALCK, Beiträge zur Kenntnis der Bildungs- und Wachsthumsgeschichte der Thierkörper. Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg. Band 8, p. 242. Marburg 1857.

[6]) H. H. DONALDSON, On a formula for determining the weight of the Central Nervous System of the Frog from the Weight and Length of its entire Body. University of Chicago Decennial Publications. Vol. 10. (1902), p. 7.

lange pijpbeenderen, naar HAUGER's bepalingen [1]), een relatie-exponent 0,2770.

In de Figuren 2 en 3 zijn nu, door de stippellijnen, voor eenige soorten van het geslacht Canis, de betrekkingen der gewichten van de hersenen en het lichaam tusschen volwassen individuen graphisch voorgesteld. In Fig. 2 zijn dit weder exponentieele krommen, bepaald door de vergelijking $E = f\,P^{0.24} = 8\,475\ P^{0.24}$ (waarbij f gevonden uit $89 = f\,18000$) voor den Huishond en $E = 4.615\ P^{5/18}$ voor de wilde Caniden $\left(4.615 = \frac{52}{6120^{5/18}}\right)$, in Fig. 3 rechte lijnen, beide minder steil verloopend dan de lijnen voor die betrekkingen van soort tot soort, die zij in de punten der gemiddelden snijden, voorzoover betreft de wilde soorten. Het gemiddelde punt voor de Huishond en de lijn voor de betrekking binnen deze soort heb ik afgeleid uit gewichtsbepalingen aan 434 honden, namelijk 152 nieuwe van KLATT [2]), de 188 van RICHET [3]), 47 van LAPICQUE en DHÉRÉ [4]), 19 van RÜDINGER [5]), 16 van WILDER [6]), 12 van MAX WEBER [7]). Op grond van deze gegevens kan voor het gemiddelde gewicht van den Huishond 18 K.G., voor zijn gemiddeld hersengewicht 89 G. aangenomen worden. Het hersengewicht is zeker ten minste 6 °/₀, waarschijnlijk 10 °/₀ lager dan bij een even zware wilde Canis-soort. Dit kan slechts als een gevolg der domesticatie, d. w. z. onnatuurlijke levenswijs beschouwd worden. Iets dergelijks vonden DONALDSON en HATAI [8]) bij den gedomesticeerden albino-vorm van de gewone Rat (Mus norvegicus). Bij deze tamme Rat is niet alleen het lichaamsgewicht verminderd, maar betrekkelijk nog meer het hersengewicht,

---

1) OTTO HAUGER, Der Gehirnreichtum der Australier und anderer Hominiden, beurteilt nach ihrem Skelet. Anatomische Hefte (MERKEL und BONNET). I. Abteilung. Heft 179. Band 59, p. 589: Tabelle I, p. 616—617: Tabelle III. München und Wiesbaden 1921.

2) B. KLATT, l.c. Haupttabelle aan het slot van het werk.

3) CH. RICHET, l.c.

4) L. LAPICQUE in Bulletins et mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris 1907, p. 316.

5) N. RÜDINGER, Ueber die Hirne verschiedener Hunderassen. Verhandlungen der Anatomischen Gesellschaft. Jena 1894. Ergänzungsheft zum 9. Band (1894) des Anatomischen Anzeigers, p. 173—176.

6) B. G. WILDER, Cerebral Variation in Domestic Dogs. Proceedings of the American Association for the Advancement of Science, 22nd Meeting (1873), p. 235—236. Salem 1874.

7) MAX WEBER, Vorstudien über das Hirngewicht der Säugethiere l.c., p. 112.

8) H. H. DONALDSON and SHINKISHI HATAI, A Comparison of the Norway Rat with the Albino Rat. Journal of Comparative Neurology. Vol. 21 (1911), p. 417—458, bijzonder p. 454—455.

een op verminderden groei der hersenen berustend domesticatieverschijnsel, dat voor het tamme konijn reeds aan DARWIN (1868) [1]) bekend was en later bevestigd werd door LAPICQUE [2]), KLATT [3]) en MÜLLER [4]). Hetzelfde vond LAPICQUE [2]) voor het Rund en het Schaap, KLATT [3]) en BETHCKE [5]) voor het Fret, LAPICQUE [2]) en TIMMANN [6]) voor de tamme Eend en ik nu ook voor den Huishond. Voor 72 van die wilde Mus norvegicus bij DONALDSON en HATAI [7]), van beiderlei sekse, van 335 tot 525 G., gemiddeld 389.861 G. lichaamsgewicht, met gemiddeld 2.402 G. hersengewicht, en 71 mannelijke en vrouwelijke ratten van 275 tot 325 G., gemiddeld 300.211 G. lichaamsgewicht, met gemiddeld 2.299 G. hersengewicht, bereken ik een relatie-exponent 0.1674. Dat deze exponent belangrijk kleiner is dan gewoonlijk tusschen individuen eener soort gevonden wordt, is gereedelijk aldus te verklaren, dat door DONALDSON en HATAI de lichaamsgewichten opgegeven worden zonder te letten op den al of niet volwassen staat en het vetgehalte (waarvan zij aangeven, dat het met den leeftijd toeneemt); een deel der toeneming van het lichaamsgewicht gaat aldus niet gepaard met toeneming van het hersengewicht, zooals wel bij vergelijking alleen van volwassen en niet met den leeftijd vetter wordende individuen.

In Fig. 4, naar Chart 31, p. 201 in „The Rat" van DONALDSON [8]) is voor de mannelijke wilde Mus norvegicus (naar gewichtsbepalingen aan 232 mannelijke exemplaren *van alle leeftijden*) de exponent van de individuen met lichaamsgewichten tusschen 250 en 446 G., 0.1572 te berekenen. Naar zijn Tabel 85 (p. 208) is voor lichaamsgewichten van 301.0 tot 389.7 de exponent 0.1554. Voor den mannelijken albino dezer soort, van 181 tot 350 G. lichaamsgewicht, is de exponent 0.1342. De betrekkelijk zwakkere

[1]) CH. DARWIN, The Variation of Animals and Plants under Domestication. Chap. IV.

[2]) L. LAPICQUE in Bulletins et mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris 1907, p. 331—337: „Régression cérébrale des animaux domestiques".

[3]) B. KLATT, Ueber die Veränderung der Schädelkapazität in der Domestikation. Sitzungsberichte der Gesellschaft Naturforschender Freunde zu Berlin. 1912.

[4]) E. MÜLLER, Vergleichende Untersuchungen an Haus- und Wildkaninchen. Zoologische Jahrbücher (SPENGEL). Abteilung für Allgem. Zoologie und Physiologie der Tiere. Band 36, p. 503—588. Jena 1919.

[5]) H. BETHKE, Vergleichende Untersuchungen an Frettchen und Iltissen. Ibid., p. 589—620.

[6]) O. TIMMANN, Vergleichende Untersuchungen an Haus- und Wildenten. Ibid. p. 621—656.

[7]) DONALDSON and HATAI, l.c., p. 426—427.

[8]) H. H. DONALDSON, The Rat. Reference Tables and Data for the Albino Rat (Mus norvegicus albinus) and the Norway Rat (Mus norvegicus). Memoirs of the Wistar Institute of Anatomy and Biology. N⁰. 6. Philadelphia 1915.

toeneming van het hersengewicht met toenemend lichaamsgewicht van de tamme Rat vinden wij uitgedrukt in het langzamer stijgen der kromme en deze lager waarde van den exponent. Men mag aannemen, dat de exponent binnen de gedomesticeerde (niet natuurlijk levende) soorten algemeen iets verlaagd is, doordien de hersenen naar verhouding van het lichaamsgewicht iets minder toenemen, minder goed uitgroeien dan in den natuurstaat.

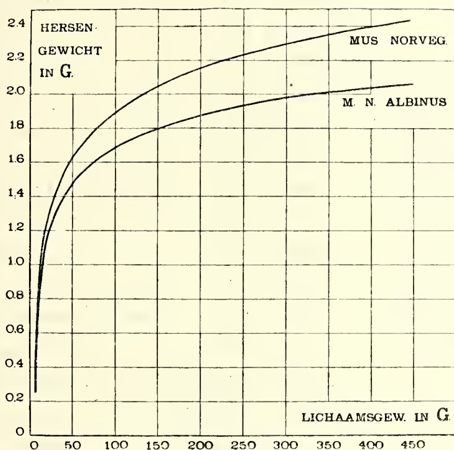


Fig. 4.

Een exponent $^5/_{18}$ (of $0{,}27\dot{7}$), dat is van nauwkeurig de halve waarde van den voor de betrekkelijke hersengewichten van soort tot soort geldenden exponent, vond ik (in 1918) bij vergelijking der volumina van de grootste homologe zenuwcellen met betrekking tot de lichaamsgewichten van dieren van zeer verschillende grootte, zoowel van een en dezelfde soort als van verschillende soorten. Vergelijke Tabellen I en II. [1])

Al zijn ook in het mikroskopisch beeld der grijze hersenschors de zenuwcellen zoo dicht geplaatst en ongelijk in grootte als de sterren in het teleskopisch beeld van den Melkweg, zoo lag het nu toch voor de hand om evenredigheid der grootte aan te nemen en

[1]) Verslagen Wis- en Natuurk. Afd. Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Deel 26, p. 1416—1422. (1918). Aldaar ook de nadere verwijzingen naar de werken der in de laatste kolom van Tabel I genoemde auteurs.

TABEL I

	Lichaams-gewicht (Grammen)	Gangliëncel		Verwijzing naar auteurs, jaartal en pag. der metingen
		Gem. middellijn (Micra)	Plaats	
1. Elephas indicus	3600000	84.4	Col. ant.	I. Hardesty. (1902). 160, 161
2. Equus caballus	562500	61.9	„ „	„ „ „ „ „
3. Homo sapiens	72000	58.0	„ „	„ „ „ 159, 160
4. Lepus cuniculus dom. A.	2000	39.2	„ „	„ „ „ 160
5. Mus norvegicus albinus. A	250	34.7	„ „	„ „ „ „
6. Mus musculus albinus	20	27.4	„ „	„ „ „ 160, 164
7. Lepus cuniculus dom. B	2000	56.0	Spin.	G. Levi. (1908). 200
8. Mus musculus. A	20	37.2	„	„ „ „ „
9. Canis familiaris. A	23000	80.8	„	„ „ (1906). 331, 332
10. Canis familiaris. B	3750	67.5	„	„ „ „ „ „
11. Mus norvegicus albinus. B	250	16.5	Purk.	Addison. (1911). 469
12. Mus musculus. B	20	13.0	„	Obersteiner. (1913). 5
13. Felis leo	119500	69.5 max.	Betz	Brodmann. (1909). 83
14. Felis pardalis	10433	66.5 med.	„	Bevan Lewis. (1880). 53
15. Felis domestica	3300	69.0 max.	„	Brodman (Lewis) (1909). 83
		60.0 med.	„	Bevan Lewis. (1880). 85

de verklaring van de voor het volumen der hersenen geldende betrekking te zoeken in de zenuwcellen, de elementen waaruit de hersenen zijn opgebouwd.

De tusschen de volwassen individuen van een en dezelfde soort geldende exponent in de betrekking van het lichaamsgewicht tot het hersengewicht moge nu als ontogenetische exponent onderscheiden worden van den van soort tot soort geldenden exponent, daar hij den betrekkelijken individueelen groei der hersenen tot den volwassen staat aangeeft.

Tengevolge van dat onderscheid in de vaste betrekkingen der gewichten van de hersenen en het lichaam, tusschen homoneure soorten aan den eenen kant, individuen eener soort aan den anderen kant, d. i. het verschil tusschen den phylogenetischen en den ontogenetischen exponent, hebben kleine individuen betrekkelijk meer,

TABEL II

Berekende waarden van den exponent *r* voor de toeneming van het volumen der gangliëncellen met het lichaamsgewicht.

	Gangliëncel	Verhouding der lichaamsgew.	Exponent
1. Elephas indicus en Mus musculus albinus	Col. ant.	180000 : 1	0.2789
2. Equus caballus en Mus musculus albinus	„ „	28125 : 1	0.2387
3. Homo sapiens en Mus musculus albinus	„ „	3600 : 1	0.2747
4. Lepus cuniculus dom. A en Mus musculus albinus	„ „	100 : 1	0.2333
5. Mus norvegicus albinus. A en Mus musculus albinus	„ „	12.5 : 1	0.2805
6. Lepus cuniculus dom. B en Mus musculus. A	Spin.	100 : 1	0.2665
7. Canis familiaris. A en Canis familiaris. B	„	6 : 1	0.2975
8. Mus norvegicus albinus. B en Mus musculus. B	Purk.	12.5 : 1	0.2832
9. Felis leo en Felis domestica	Betz	36 : 1	0.2804
10. Felis pardalis en Felis domestica	„	3 : 1	0.2681

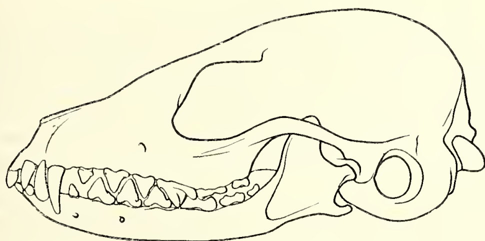


Fig. 5.
Schedel van een Woestijnvos (Canis zerda), in natuurlijke grootte.

groote individuen betrekkelijk minder hersenen dan soorten van overeenkomstig gemiddeld lichaamsgewicht. Dit blijkt aanschouwelijk in de Figuren 2 en 3. Het verschil kan zeer groot worden bij dwergen en reuzen eener soort; het is zeer treffend in de Figuren 5 en 6, welke de nauwkeurige omtrekken, in natuurlijke grootte, weêrgeven van den schedel van een middelmatig Woestijnvosje of Fennek (Canis zerda), de kleinste soort van het geslacht Canis, en van een der kleinste individuen van de soort Huishond, waarschijnlijk een dwergpinscher, van gelijk lichaamsgewicht, naar

photographiën die ik aan Prof. W. LECHE te Stockholm te danken heb. Inderdaad is het hersengewicht bij het kleine individu Huishond, met slechts een negende van het gemiddelde lichaamsgewicht der soort, bijna **47**°/₀ meer dan het gemiddelde der kleinste Canidensoort [1]). Het bedrag en den aard van dat verschil met soorten is afhankelijk van hun lichaamsgewicht. Hoe kleiner de soort van het geslacht Canis is, des te meer wordt zij door een even

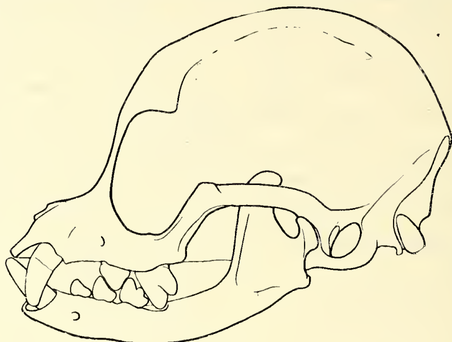


Fig. 6. Schedel van een dwerghond, in natuurlijke grootte.

groot individu van de soort Huishond in hersengewicht overtroffen. Huishonden van de grootte (het lichaamsgewicht) van den gewonen (Europeeschen) Vos hebben nog slechts ruim **28** °/₀ meer hersengewicht dan deze kleine soort. Zeer groote huishonden, van ongeveer 40 K.G., d. i. het gemiddeld lichaamsgewicht van den Wolf, hebben **25** °/₀ minder hersengewicht dan die groote Caniden-soort [2]).

[1]) Het lichaamsgewicht van een vrouwelijk Woestijnvosje, in zijn Afrikaansch vaderland gedood, was volgens KLATT (Studien zum Domestikationsproblem, p. 36) 1.5 K.G., het gewicht der hersenen bedroeg 25.2 G. De capaciteit van een bijna volwassen vrouwelijke schedel in het Rijks Museum van Natuurlijke Historie te Leiden, door mij bepaald, was 20 cM^3, van twee andere schedels zonder aangegeven sekse, in het Zoölogisch Museum te Berlin, door KLATT bepaald, resp. 20 en 18 cM^3. Neemt men voor de soort 2 KG. lichaamsgewicht en 27.9 G. hersengewicht aan, dan beantwoordt dat zeker ongeveer aan de juiste verhouding; absoluut zijn die gewichten mogelijk iets te hoog geschat. Naar de aangaven van KLATT (Ibid., Haupttabelle) over 17 volwassen dwergpinschers, van gemiddeld 3.11 K.G. lichaamsgewicht, met 58.1 G. hersengewicht, bereken ik voor 2 K.G. lichaamsgewicht van die dwerghonden het hersengewicht 52.3 G.

[2]) LAPICQUE (l c. p. 329) had reeds in 1907, door vergelijking met twee vossen uit Frankrijk en een Wolf uit Amerika, op deze verschillen gewezen. Later heeft KLATT (Ibid , p. 36) ze met talrijker gegevens bevestigd, door vergelijking met den Jakhals en den Wolf. Naar KLATT's aangaven over 10 (Duitsche) Vossen (Ibid.,

Van groote beteekenis is het nu, dat de ontogenetische exponent gelijk is met den exponent welke de betrekking aangeeft van de lichaamsgewichten of -volumina tot de volumina van homologe gangliencellen, van individuen eener soort zoowel als van verschillende soorten. Daardoor wordt bevestigd, dat van volwassen individu tot volwassen individu van een en dezelfde soort, met toenemend lichaamsgewicht, alleen het volumen der gangliencellen in de hersenen toeneemt, van soort tot soort tevens het getal dier cellen, en wel in gelijke verhouding als het volumen toeneemt, hetgeen door andere feiten reeds was waarschijnlijk geworden. „Vergelijking van het hersengewicht in functie van het lichaamsgewicht tusschen de twee seksen" [1]) had mij, op grond van de metingen van de dikte der spiervezels door BOWMAN en door SCHWALBE en MAYEDA en de bepalingen van spiergewichten door THEILE tot de uitkomst geleid, dat het getal der spiervezels van den Man gelijk is aan dat van de Vrouw. Uit de vergelijking van de relatieve hersenhoeveelheid en gespierdheid van de Europeanen en de Japanneezen was mij gebleken, dat niet door verschillend getal der neuronen en der spiervezels, doch door grooter afzonderlijke doorsnede der spiervezels, grooter afzonderlijk volumen der zenuwcellen het relatief grooter volumen der hersenen en der spieren te verklaren is [2]). Tusschen

p. 37) en elf huishonden (Haupttabelle) van ongeveer gelijke grootte kan voor het lichaamsgewicht van den Vos 6.12 KG., voor zijn hersengewicht 52 G. worden aangenomen, is het gemiddeld lichaamsgewicht der elf huishonden 6.6 K.G., hun gemiddeld hersengewicht 68 G. Dit laatste bedraagt dus, bij gelijk lichaamsgewicht, 28.4% *meer* dan bij den Vos. De vergelijking dezer honden met den Jakhals (Canis aureus) leidt tot soortgelijke uitkomst. Het gemiddelde lichaamsgewicht van veertien Jakhalzen bij KLATT (Haupttabelle) is 6.836 K.G., hun gemiddeld hersengewicht 57.1 G. Het verschil met even zware honden is 20.1%, iets minder dan van deze met den Vos, omdat de cephalisatie van den Jakhals een weinig hooger is. In tegenstelling met huishonden van de grootte dier kleine Canis-soorten, hebben nu huishonden van de grootte van den Wolf 24.8% *minder* hersengewicht dan gemiddeld die groote Canis soort. Naar de aangaven van KLATT (Haupttabelle) over hersengewichten van zes en lichaamsgewichten van vier Laplandsche en Russische wolven en over schedelcapaciteiten van 23 Europeesche en Amerikaansche wolven (KLATT, Ueber die Veränderung der Schädelkapazität, p. 166) gemiddeld 161 cM^3, stelde ik het lichaamsgewicht der soort op 40 K.G., het hersengewicht op 147.6 G. Absoluut zijn beide gewichten mogelijk een weinig te hoog, relatief wel ongeveer juist. De Wolf staat dan in zijn cephalisatie op gelijken trap met den Vos. Nu hebben bij KLATT (Haupttabelle) twintig honden van 30 tot 48 K.G., gemiddeld 37.6 K.G. lichaamsgewicht, een gemiddeld hersengewicht 109.4 G.

[1]) Onder dien titel in Verslagen der Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Deel 27, p. 731 (1918).

[2]) EUG. DUBOIS, De beteekenis der groote schedelcapaciteit van Homo neandertalensis. Ibid. Deel 29. p. 998 (1921).

den Man en de Vrouw, tusschen den Japannees en den Europeaan, dus binnen de soort Homo sapiens, verandert dus alleen het volumen, niet het getal der zenuwcellen en der spiervezels.

Uit de nog weinig bekende, doch zeer belangrijke spiervezelmetingen van VON DER MALSBURG [1]) kan voor individuen van ongelijke grootte van verschillende zoogdiersoorten, hetzelfde worden afgeleid. In Tabel III zijn van vijf soorten eenige individuen, in middelmatige of goede conditie verkeerend, en van zoo verschillend mogelijk lichaamsgewicht, vergeleken, ten aanzien van de betrekking tusschen dit laatste en de doorsnede van homologe spiervezels. Het blijkt, dat deze doorsnede evenredig toeneemt met de vlaktemaat van het lichaam, dus met de doorsnede van homologe spieren, hetgeen beteekent, dat het getal der spiervezels binnen eene soort niet verandert met toenemende grootte van het lichaam. Ook het getal der zenuwvezels en dat der gangliëncellen in de hersenen mag dan als binnen eene soort gelijkblijvend worden aangenomen.

Dit geldt zeker niet tusschen de eene soort en de andere, want neemt men de specifieke dikteverschillen in aanmerking, waardoor homologe spiervezels van verschillende diersoorten (evenals in ongelijknamige spieren eener zelfde soort) zich van elkander kunnen onderscheiden, dan ziet men voor een directen invloed der lichaamsgrootte op die spiervezeldikte niet veel overblijven. Alzoo moet het getal der spiervezels met de grootte der diersoort sterk toenemen. De gemiddelde dikte der spiervezels in den rectus abdominis en den gastrocnemius is volgens VON DER MALSBURG bij het Rund 45.88 micra (in zijn rassen 35.35 tot 63.37), het Paard 39.20 micra (rassen 33.26 tot 48.60), het Zwijn 42 micra, het Schaap 22.61 micra (rassen 18.50 tot 30.85), de Geit 18.90 micra. Voor de spiervezeldikte in den gastrocnemius van den Hond (uit V. D. M.'s opgaven berekend voor het gemiddeld lichaamsgewicht dezer soort) kan 21 micra worden aangenomen, de gemiddelde van vier hazen is 19.20 en van vijf muizen 17.40 micra, terwijl de lichaamsgewichten dezer twee laatste soorten tot elkander staan als 200 : 1.

Naast niet onaanzienlijke specifieke verschillen (doch veel kleiner dan tusschen de rassen en de individuen) zijn tusschen deze soorten slechts geringe verschillen aan den invloed der lichaamsgrootte toe te schrijven. Zoo bevonden ook MAYEDA en SCHWALBE [2]), bij hunne

[1]) KAROL VON DER MALSBURG, Die Zellengrösse als Form- und Leistungsfaktor der landwirtschaftlichen Nutztiere. Arbeiten der Deutschen Gesellschaft für Züchtungskunde. Heft 10. 367 pag. Hannover 1911.

[2]) R. MAYEDA, Ueber die Kaliberverhältnisse der quergestreiften Muskelfasern. Zeitschrift für Biologie. (KÜHNE und VOIT). N.F. Bd. 9, der ganzen Serie Bd. 27, p. 129. München und Leipzig 1890. — G. SCHWALBE und R. MAYEDA, Ueber die Kaliberverhältnisse der quergestreiften Muskelfasern des Menschen. Ib., p. 487, 489, 515.

TABEL III

Betrekking van de doorsnede van homologe spiervezels tot het lichaamsgewicht, bij verschillend groote individuen eener zelfde soort

Pag. bij v. d. Malsburg	Diersoort	P Lichaams-gewicht, in K.G.	m Middellijn der spiervezels, in micra: Gastro-cnemius	m Middellijn der spiervezels, in micra: Gem. van Rectus abdominis en Gastro-cnemius	Berekende macht van P, welke evenredig met m^2
	Paard				
146	4 zware, gem.	712.5		46.16	0.6459
146	2 lichte „	290		34.53	
102	Belgische hengst	850		49.60	0.6750
102	Pony, hengst	300		34.90	
102	5 hengsten, gem.	740	48.79		0.7218
104	4 „ „	437.5	40.36		
	Rund				
95	4 stieren, gem.	662.5	45.17		0.6670
97	3 „ „	416.6	38.70		
95	Bos taur. primig. var. Sarm.	600	45.00		0.6030
98	„ „ „ „ „	350	38.25		
	Zwijn				
108	Wild, mann.	130	48.25		0.7800
108	„ vrouw.	80	40.10		
149	Yorkshire	100		44.00	0.5480
149	„ dwerg (zeer mager)	11.8		24.50	
	Hond				
109	Newfoundlander (mager)	49	38.10		0.7402
109	Foxterrier	9	20.35		
	Konijn				
326	Tam, groote rassen, gem.	3.3		36.65	0.6946
326	„ kleine „ „	1.5		27.87	
				Gemiddeld	0.6751

metingen, de spiervezels in den gastrocnemius eener muis ongeveer even dik als in de homologe spier van eene vrouw en van een hond (doch dunner dan in die van een man). In den masseter van hunne muis waren de spiervezels ongeveer even dik als in den masseter van den man, doch minder dik dan bij den hond. Dat de grootte van het lichaam van soort tot soort slechts geringen invloed heeft op de dikte der spiervezels blijkt ook daaruit, dat G. LEVI [1]) den diameter der dikste spiervezels in den rectus femoris van eene muis niet dunner bevond dan bij een (twintigmaal zwaarder) rat.

Men mag derhalve aannemen, dat bij homoneure soorten het getal der spiervezels en dan ook evenredig dat der gangliëncellen in de hersenen sterk toeneemt.

Maar de beschikbare gegevens stellen ons niet in staat de betrekking van het lichaamsgewicht tot het getal der spiervezels bij homoneure soorten te berekenen. Op grond evenwel, aan den eenen kant, van de gevonden betrekkingen van het hersengewicht E tot het lichaamsgewicht P, volgens welke, tusschen homoneure soorten E evenredig met $P^{5/9}$ en tusschen volwassen individuen eener zelfde soort evenredig met $P^{5/18}$ toeneemt, en aan den anderen kant, van de gevonden betrekking van het volumen der afzonderlijke gangliëncellen C tot het lichaamsgewicht, volgens welke C evenredig met $P^{5/18}$ toeneemt, zoowel tusschen individuen als tusschen soorten; op grond verder van de vaststelling, dat tusschen groote en kleine individuen het getal der spiervezels en dus evenredig dat der gangliëncellen in de hersenen niet verandert, maar wel sterk verandert tusschen groote en kleine soorten, mogen wij toch besluiten, dat ook het getal der gangliëncellen tusschen homoneure soorten evenredig met $P^{5/18}$ toeneemt.

Het onderscheid van den phylogenetischen en den ontogenetischen exponent wordt aldus redelijk verklaard. Het beteekent, dat bij het ontstaan der soorten, grooter worden van het lichaam vergezeld gaat van vermeerdering der zenuwcellen, door celdeeling (bij niet-homoneure soorten geldt de sterker vermeerdering bepaalde hersengedeelten) [2]). Bij het ontstaan van grooter individuen

---

[1]) GIUSEPPE LEVI, Studî sulla grandezza delle cellule. Archivio di Anatomia e di Embriologia. Vol. V, p. 327. Firenze 1906.

[2]) Directe tellingen der cellen in de grijze hersenschors van Apen door OTTO MAYER (Mikrometrische Untersuchungen über die Zelldichtigkeit der Grosshirnrinde bei den Affen, Journal für Psychologie und Neurologie, Bd. 19, p. 237. Leipzig 1912) leeren, dat per m.M.², over de geheele schors berekend, ongeveer evenveel cellen voorkomen bij den kleinen Hapale (3448) als bij den grooteren Chrysothrix (3603) en den nog grooteren Cebus (3581). Daar de hersengewichten bij deze

eener soort komt het niet tot die celdeeling, de cellen nemen alleen toe in volumen, hetgeen zij ook doen bij het ontstaan der grootere soorten. Deze celvergrooting is namelijk een mechanische noodzakelijkheid, zooals onder nader moge blijken.

Dat phylogenetische toeneming van het volumen der hersenen inderdaad door celdeeling tot stand komt, zien wij ook daaraan, dat bij verwante, doch heteroneure soorten van gelijk lichaamsgewicht de hersenvolumina (of -gewichten) of — hetgeen op hetzelfde neerkomt — bij ongelijk lichaamsgewicht de berekende cephalisatie-coëfficienten, in vele gevallen als de getallen 1, 2, 3, 4 tot elkander staan. De schedelcapaciteiten van den Chimpansé (450 cM^3.), van Pithecanthropus (900 cM^3.) en van den Australischen inboorling (1350 cM^3.) staan tot elkander als de getallen 1 : 2 : 3. De cephalisatie-coëfficient der Anthropoiede Apen is twee maal die der lagere Oost-Apen; Cebus heeft den dubbelen cephalisatie-coëfficient van Chrysothrix; bij de Megachiroptera is hij twee maal dien der Microchiroptera. De coëfficient van Tupaja is vier maal dien van Sorex en Crocidura. De coëfficienten der geslachten Mus, Lepus en Sciurus staan tot elkander als 1 : 2 : 3. De geslachten Sus, Hippopotamus en Tapir hebben een cephalisatie-coëfficient die half zoo groot is als die van Equus, Camelopardalis, de Antilopen, Runderen en groote Herten. Het Dwerghertje of Kantjil (Tragulus) heeft ook slechts een half zoo grooten coëfficient als de groote hertensoorten. Bijzonder belangwekkend is het, dat onder de Mustelidae, de Bunzing (Putorius putorius), het Hermelijn (Putorius ermineus) en de Wezel (Putorius nivalis) slechts een half zoo grooten cephalisatie-coëfficient bezitten, als de Steenmarter (Mustela foina) en de Boommarter (Mustela martes). Bij de eersten sluit zich ook de Das (Meles), bij de laatsten de Otter (Lutra) aan.

Men heeft hier dus te doen met een analogon van de „parameterwet" der kristallen en het periodisch systeem der chemische elementen.

Opgemerkt zij, dat van de genoemde verwante heteroneure soorten de meesten met lage cephalisatie klein van lichaam zijn, hetgeen bewijst, dat die phylogenetische groei der hersenen, waarbij — anders dan tusschen homoneure soorten — bepaalde gedeelten van dat orgaan sterker toenemen dan het overige, en dus heteroneure soorten ontstaan, wel altijd ook samengaat met toeneming der grootte van het lichaam, niet omgekeerd. Alleen is deze betrekkelijk minder,

---

niet-homoneure, doch van de kleinste tot de grootste soort hooger gecephaliseerde Amerikaansche Apen, tot elkander staan als 8 : 24 : 70, neemt het absolute celgetal belangrijk sterker toe dan zou beantwoorden aan dezelfde lichaamsgrootten van homoneure soorten.

de toeneming van het volumen der hersenen betrekkelijk grooter dan tusschen homoneure soorten.

In verband met het hier behandelde staat een andere merkwaardigheid van den Bunzing. Berekent men namelijk, naar de gewichtsbepaling van BETHCKE[1]) van tien zeker volwassen bunzings, uit de vijf met lichaamsgewichten boven 1000 G. (gem. 1281.5 G.) en de vijf onder 1000 G. (gem. 769 G.), den ontogenetischen relatie-exponent, zoo vindt men daarvoor 0.42, gelijke waarde als verkregen wordt uit de gewichten van een zeer grooten bunzing (van 1700 G.) bij LAPICQUE[2]) en een zeer kleinen (van 593 G.) van mijn eigen bepaling[3]), beide volwassen dieren. Deze exponent ligt juist in het midden tusschen $^5/_{18}$ en $^5/_9$. In een graphische voorstelling zou men de richting der ontogenetische lijn van den Bunzing zien afwijken van andere en naderen tot samenvallen met de phylogenetische lijn van het geslacht Putorius. Blijkbaar verkeert de soort Bunzing in een toestand van splitsing. Welbekend is overigens de groote variabiliteit van alle soorten van dit geslacht.

Nu bestaat, in den ontogenetischen groei, een belangrijk verschil tusschen de zenuwcellen en de overige cellen van het lichaam. Het is de groote verdienste van GIUSEPPE LEVI en van EDWIN CONKLIN dat te hebben aangetoond. LEVI bewees in 1906, voor een groot aantal zoogdiersoorten[4]), en uitvoeriger in 1908, voor de Gewervelde dieren in het algemeen[5]), dat met de grootte van het dier de grootte der gangliëncel, in tegenstelling met de meeste andere cellen, behalve waarschijnlijk de spiervezels (en die van de lens), toeneemt. De andere cellen nemen toe in getal, niet afzonderlijk in grootte. CONKLIN[6]) toonde, in 1912, voor verschillende soorten en individuen eener zelfde soort van de Pantoffelslak (Crepidula) aan, dat bij de zeer groote verschillen in het volumen van het lichaam, de grootte der weefselcellen, in alle soorten en individuen van beide seksen, ongeveer gelijk blijft. Over het geheel zijn verschillen in de grootte van het lichaam te danken aan verschillen in het getal der cellen en niet in de afzonderlijke grootte der cellen. Doch van de gangliëncellen en naar hij meende ook van de spiercellen verandert de

---

[1]) L.c., p. 613.

[2]) Comptes rendus Académie des Sciences. (2), Tome 151, p. 1393. Paris 1912.

[3]) Verhandeling van 1897, p. 36.

[4]) L.c.

[5]) GIUSEPPE LEVI, I Gangli cerebrospinali. Supplementa al Vol. VII dell' "Archivio Italiano di Anatomia e di Embriologia". Firenze 1908.

[6]) EDWIN G. CONKLIN, Body Size and Cell Size. Journal of Morphology. Vol. 23, p. 159—188. Philadelphia 1912.

grootte wel met die van het dier. (Volgens zijne metingen geldt dit laatste, doch slechts in beperkte mate, voor individuen eener zelfde soort). Uit zijne opgaven omtrent een reusachtig vrouwelijk en een middelmatig mannelijk individu van C. plana vind ik voor den relatie-exponent van het volumen van het lichaam en het volumen der gangliëncellen de waarde 0.3149, welke dicht genoeg bij $^5/_{18}$ gelegen is, om het bestaan derzelfde ontogenetische betrekking ook bij Evertebraten te bewijzen.

Zooals reeds werd aangeduid is Levi in zijn conclusie aangaande de spiervezels minder zeker; hij vindt deze meestal dikker in groote dieren dan in kleine, maar de dikte verandert veel minder dan de lengte en er zijn veel afwijkingen. Die onzekerheid is nu wel verklaarbaar door hetgeen uit de metingen van von der Malsburg's boven werd afgeleid, aangaande de grootere individueele dan soortelijke verschillen.

De gangliëncellen en de spiercellen onderscheiden zich van de meeste andere cellen (alleen de lensvezels vormen een uitzondering op den algemeenen regel), door vroegtijdig in het leven (bij den Mensch en alle daarop onderzochte Zoogdieren omtrent het tijdstip der geboorte) op te houden met zich door deeling te vermeerderen, maar dan nog eenigen tijd voort te gaan afzonderlijk in volumen toe te nemen. De overige cellen blijven gedurende het geheele leven zich door deeling vermenigvuldigen. De spiercellen blijven althans tot den volwassen staat van het individu hun afzonderlijk volumen vergrooten. Maar de gangliëncellen houden ook dáármede in de eerste jeugd van het individu op.

Een gevolg van die eigenaardigheid der gangliencellen is, dat de hersenen van alle dieren vroegtijdig in het leven van het individu het volumen van den volwassen toestand des lichaams verkrijgen, bij het mannelijk kind, bijvoorbeeld, op negenjarigen, bij het vrouwelijk kind op zesjarigen leeftijd. Maar iets dergelijks geldt o. a. voor den Hond, de Rat, den Mierenbeer, de Musch, de Kip, de Krokodil, den Kikvorsch, den Zalm, kortom voor alle Gewervelde dieren, en en ook voor de Invertebraten. Bij de geboorte is het hersengewicht van den Mensch $^1/_9$ en in den volwassen staat van het lichaam $^1/_{47}$ van het lichaamsgewicht. Een dashond heeft bij de geboorte $^1/_{29}$ en in den volwassen staat $^1/_{135}$ van zijn gewicht hersenen. De gewone Rat heeft bij 7 gram lichaamsgewicht minder dan $^1/_{10}$ en als zij volwassen is $^1/_{160}$ van haar gewicht aan hersenen. Bij den Brulkikvorsch van $4^1/_2$ gram lichaamsgewicht maakt het hersengewicht $^1/_{100}$ daarvan uit en wanneer zijn lichaamsgewicht tot 200 gram is aangegroeid bedraagt de verhouding van het hersengewicht nog

slechts $^1/_{1000}$. Zij allen hebben daardoor in hunne eerste jeugd een veel „menschachtiger" schedel dan de volwassen dieren. Dit kan bij de Apen niet de bijzondere beteekenis hebben, die men er wel aan toekent.

De eigenschap der zenuwcellen, welke in dat vroegtijdig ophouden der celdeeling in den ontogenetischen groei zich openbaart, verklaart nu ook den langdurigen stilstand in den phylogenetischen, op celdeeling berustenden groei, vooral als deze in bepaalde hersengedeelten, en wel juist die met de meest ingewikkelde functie, sterker is. Deze groei heeft dan in zeldzame sprongen plaats, hetgeen wij, vergelijkend anatomisch, aan de hersenhoeveelheden van verwante heteroneure soorten der tegenwoordige dierenwereld, palaeontologisch door vergelijking van deze met diervormen eener vroegere wereldorde kunnen constateeren.

Maar wat is de reden, dat de zenuwcellen zich op die in het oog loopende wijze onderscheiden van alle andere cellen, behalve dan de onder haren invloed staande spiercellen? Het volumen der zenuwcel staat in een geheel bijzondere, nu nog niet oorzakelijk verklaarde betrekking tot het lichaamsgewicht. Wat is de beteekenis dier „vreemde" $^5/_{18}$ macht? Evenredigheid met de $^6/_{18}$ of $^1/_3$ macht van het lichaamsgewicht, dus met de lineaire dimensie van het lichaam, zou een dynamische beteekenis hebben, daar de massa van het lichaam als P toeneemt, de physiologische spierdoorsneden, die de spierkracht bepalen, de zintuigvlakken, de vlakken die de stofwisseling bepalen slechts evenredig met $P^{2/3}$ toenemen, zou het begrijpelijk zijn als in die onevenredigheid voorzien ware door met $P^{1/3}$ evenredige toeneming van het volumen der ganglioncel. Maar dit geschiedt in bepaalde, kleiner verhouding, naar $P^{5/18}$.

Ten einde de beteekenis dezer laatste op te sporen heb ik, reeds vroeger [1]), nagegaan in welke betrekking de volumina der hoofdbestanddeelen van de zenuwcel, van de k e r n en het p l a s m a, tot elkander en tot het lichaamsgewicht staan. Het resultaat van dat onderzoek is in Tabel IV neergelegd.

De daarin vergeleken cellen zijn wel alle volwassen en wat haren algemeenen aard betreft homoloog, maar omdat zij niet van nauwkeurig gelijke plaatsen in het centraal zenuwstelsel zijn, kan men ze niet d i r e c t op de lichaamsgewichten betrekken.

Berekent men nu de macht van het cel-volumen C, naar welke

---

[1]) Verslag van de Vergadering der Wis- en Natuurk. Afd. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 27 December 1919.

TABEL IV

Berekende waarden der exponenten *d*, $\lambda (= {}^{5}/_{18} d)$ en *k* voor de toeneming van den plasma-inhoud *D* met den cel-inhoud *C* en met het lichaamsgewicht *P*, en van den kern-inhoud *K* met den cel-inhoud *C*. (Naar metingen van de diameters van gangliëncellen en hare kernen door GIUSEPPE LEVI, en daaraan beantwoordende lengte-afmeting van het plasma dier cellen). [1])

Diersoorten	Aard der gangliëncel	*d* in $\left(\frac{C}{C_1}\right)^d = \frac{D}{D_1}$	λ in $\left(\frac{P}{P_1}\right)^\lambda = \frac{D}{D_1}$	*k* in $\left(\frac{C}{C_1}\right)^k = \frac{K}{K_1}$
1. Bos taurus, 1 en Mus musculus, 8	Gangl. spin.	1.198	0.3327	0.5348
2. Bos taurus, 2 en Mus musculus, 8	id. id.	1.203	0.3342	0.5268
3. Lepus cuniculus, 4 en Mus norvegicus, 7	id. id.	1.202	0.3338	0.5987
4. Lepus cuniculus, 4 en Mus musculus, 8	id. id.	1.206	0.3351	0.6143
5. Mus norvegicus, 7 en Mus musculus, 8	id. id.	1.210	0.3362	0.6288
6. Cavia cobaia, 5 en Arvicola arvalis, 9	id. id.	1.216	0.3378	0.6703
7. Cavia cobaia, 6 en Arvicola arvalis, 9	id. id.	1.259	0.3497	0.6025
8. Felis domestica, 10 en 11, gln. cerv. V en cocc. I	id. id.	1.123	0 3119	0.6466
9. Python (species), 12 en Seps chalcides, 14	id. id.	1.187	0.3296	0.5892
10. Varanus arenarius, 13 en Seps chalcides, 14	id. id.	1.203	0.3341	0.5386
11. Bos taurus, 15 en Mus musculus, 16	Rad. ant. spin.	1.195	0.3320	0.6555
12. Canis familiaris, 17 en Canis vulpes, 18	Purkinje cerebell.	1.199	0.3330	0.6651
13. Canis familiaris, 21 en Putorius putorius, 22	Gangl. cerv. sup. n. sympath.	1.248	0.3466	0.6523
	Gemiddeld	1.204	0.3344	0.6095

[1]) Vergelijke in Verslagen Wis- en Natuurk. Afd. Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, Deel 28, p. 630, Tabel I. (1919). Aldaar werd, p. 632, ook het bovenstaande, in Tabel II, reeds gepubliceerd.

het plasma-volumen D toeneemt, dan vindt men daarvoor 1.2 of $^6/_5$. Voor de macht van het cel-volumen, waarmede het kern-volumen K evenredig toeneemt, vindt men 0.6 of $^3/_5$. Bij de vergrooting der zenuwcel verandert dus het plasma-volumen evenredig met het kwadraat van het kern-volumen. Daar nu $^6/_5 \times {}^5/_{18} = {}^6/_{18}$ of $^1/_3$, blijkt het plasma-volumen evenredig met den derdemachtswortel van het lichaamsgewicht of $P^{1}/_{3}$ en het kernvolumen evenredig met den zesdemachtswortel van het lichaamsgewicht of $P^{1}/_{6}$ toe te nemen.

Zoo blijkt dan alleen het plasma, hetwelk direct met de zenuwvezel zoodanig verbonden is, dat de ascilinder er in overgaat, de bedoelde directe dynamische beteekenis te hebben. De van het plasma steeds door een vlies gescheiden kern heeft onmiddellijk alleen met het leven der cel en haar mechanisme te maken. De kern der zenuwcel is de draagster der erfelijke eigenschappen in het zenuwstelsel en zij regelt de stofwisseling in die cel.

Maar nu is die „vreemde" exponent $^5/_{18}$ nog slechts ten deele verklaard. Waarom verandert het volumen der kern K juist evenredig met den zesdemachtswortel van het lichaamsgewicht, dat is met den tweedemachtswortel der lichaamslengte, $\sqrt{L}$, of K^2 met L?

Ook dit heb ik, bij die vroegere gelegenheid, reeds nagegaan. Daaraan moge thans nog het volgende worden toegevoegd.

Voornamelijk door de toen geciteerde cytologische onderzoekingen en studies van GERASSIMOW, BÔVERI en R. HERTWIG is gebleken, dat het volumen van het plasma van dat der kern afhangt; de relatieve grootte der kern wordt bepaald door een dynamischen evenwichtstoestand tusschen het volumen der kernsubstantie en het vrije oppervlak van de cel, d.i. van het plasma. Verder, dat bij zulk een constante verhouding ook de deelingssnelheid constant blijft.

Nu ziet men inderdaad bij de boven telkens vergeleken grootste homologe gangliencellen het volumen der kernsubstantie in bijna volkomen gelijke betrekking met het lichaamsgewicht toenemen als het vrije oppervlak der cel, want $P^{1/6} = P^{9/54}$ en $P^{5/18 \times 2/3} = P^{10/54}$. Men kan dus aannemen, dat deze cellen in zulk een dynamischen evenwichtstoestand verkeeren. Wel neemt het kernvolumen iets minder toe dan volkomen gelijkelijk met het oppervlak der cel (hetgeen voor celdeeling zou noodig zijn), maar in dien toestand der cel blijft zij in evenwicht met de algemeene dynamiek van het lichaam. Met de vergrooting van het volumen der kernsubstantie K neemt namelijk evenredig toe de stofwisseling van het cytoplasma en alzoo evenredig met K^2 de kinetische energie die van de kern uitgaat. Maar wij vonden ook met K^2 evenredig toenemen L of $P^{1/3}$. En dit is dezelfde verhouding waarin de massa van het lichaam staat tot de

spierkracht, de stofwisseling, de voortgeleiding van het prikkelingsproces in de zenuwen.

Cytologisch is gevonden, dat bij constante verhouding van kern en plasma ook de deelingssnelheid constant blijft. En nu had ALEXANDER SUTHERLAND [1]) reeds in 1895 vastgesteld, dat de broeitijd der vogelsoorten en de drachttijd der onderling verwante zoogdiersoorten evenredig met $P^{1/6}$ of $\sqrt{L}$ toeneemt. In het algemeen is die tijd $T = m\sqrt[6]{P}$, waarin m een voor alle vogelsoorten bijna gelijke, doch voor iedere orde of familie der Zoogdieren verschillende constante is, die met de grootte der hersenen toeneemt. Haar bedrag staat in ontwijfelbaar verband met dat van den cephalisatie-coëfficient k, hetwelk op heteroneure vermeerdering van het getal der zenuwcellen berust, doch neemt zeker minder sterk toe en is in bepaalde gevallen bij de Zoogdieren ook van andere omstandigheden afhankelijk (zooals het niet samenvallen der tijdstippen van copulatie en fecundatie). Bij den Mensch, sommige Apen en den Olifant zijn m en k het hoogst. De door SUTHERLAND genoemde vogelsoorten verschillen onderling weinig in hun cephalisatie, maar aan enkele is haar invloed op den broeitijd toch wel te herkennen, zoo aan de Uilen in vergelijking met de Hoenderachtigen. Aldus blijkt de door de celdeeling bepaalde groeitijd tot het tijdstip der geboorte in dezelfde betrekking tot het lichaamsgewicht der volwassen soort te staan als het kernvolumen der gangliëncellen, welke bij de geboorte ophouden zich te deelen. Deze kern bepaalt ook dien tijd, zooals zij het geheele organisme bestiert.

Daar nu de grootte van de gangliëncel en hare hoofdbestanddeelen zoo nauwkeurig geregeld is naar de dynamiek van het geheele lichaam en iedere gangliëncel met vele homologe en ook met anders gedifferentieerde gangliëncellen tot samenwerking verbonden is, wordt haar stug karakter, zich uitend in de moeilijke vermeerdering door deeling, vooral als deze — bij het ontstaan van heteroneure soorten — sterker moet zijn in de meest samengestelde hersengedeelten, met de ingewikkeldste functie, wel begrijpelijk.

Bij het ontstaan van heteroneure soorten is, met de toenemende lichaamsgrootte, het t o t a a l van den ongelijkmatigen, in die hoogste hersengedeelten namelijk sterkeren phylogenetischen groei van het volumen der hersenen, zooals wij zagen een nauwkeurig meervoud van den voor alle hersengedeelten gelijken phylogeneti-

---

[1]) ALEXANDER SUTHERLAND, Some Quantitative Laws of Incubation and Gestation. Proceedings of the Royal Society of Victoria Vol. VII. (New Series), p. 270 - 286. Melbourne 1895. Ook in The Origin of the Moral Instinct, p. 101—102. London 1898.

schen groei bij het ontstaan van homoneure soorten, met dezelfde toeneming der lichaamsgrootte.

Dit moet nu ook gelden voor het totale volumen der kernstof. De phylogenetische groei van het volumen der hersenen berust, in laatste instantie, op toeneming van kernstof, die bij het ontstaan van heteroneure soorten wel sterker in de hoogste hersengedeelten dan in het overige, voor het geheel der hersenen toch een nauwkeurig meervoud moet zijn van de toeneming der kernstof in de hersenen bij het ontstaan van homoneure soorten.

Op die voor het geheel meervoudige en in de hoogste gedeelten betrekkelijk sterker toeneming van kernstof berust de phylogenetische vooruitgang der hersenen.

Kolloïdchemie. — J. R. KATZ: „*Verdere onderzoekingen over opzwelbare kristallen*".

(Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en F. M. JAEGER).

In een vorige verhandeling [1]) en in mijn chemische dissertatie [2]) heb ik aangetoond, dat bij *amorph vaste* opzwelbare lichamen de voluumcontractie bij het opzwellen (bij 0° C.) en de imbibitie-warmte bij 15°—20°C. van de hoeveelheid opgenomen water afhangen volgens curven, die meer of minder parallel loopen. En dat het quotient van voluum-contractie en imbibitie-warmte bij de meest verschillende opzwelbare lichamen van dezelfde grootte-orde is. Zoo vond ik voor het quotient $\left(\frac{c}{W}\right)_{i=0}$, waar c de voluumcontractie in cm³, W de imbibitie-warmte in cal. is, als één gram droge stof i gr. water opneemt:

caseine.	15×10^{-4}
nucleine	30×10^{-4}
inuline.	28×10^{-4}
kunstmat. zetmeelkorrels.	11×10^{-4}
houtvezels	32×10^{-4}

dus altijd waarden tusschen 10×10^{-4} en 32×10^{-4}.

Verder bleek het merkwaardige feit, dat bij *vloeibare* stoffen, die zich sterk met water mengen en die sterke voluumcontractie en mengwarmte vertoonen, het quotient $\left(\frac{c}{W}\right)_{i=0}$ waarden van diezelfde grootte-orde bezit:

zwavelzuur.	19×10^{-4}
orthophosphorzuur . . .	11×10^{-4}
glycerine	25×10^{-4}.

Deze overeenstemming in de grootte-orde van $\left(\frac{c}{W}\right)_{i=0}$ bij amorph vaste opzwelbare lichamen en bij mengbare vloeistoffen was één

[1]) Onderzoekingen over de analogie tusschen opzwellen en mengen. Deze Zittingsverslagen, 26 November 1910.

[2]) Die Gesetze der Quellung, Amsterdam 1917; speciaal p. 75—76, p. 130 en p. 141.

der krachtigste argumenten voor de nauwe verwantschap van opzwellen en mengen, die ik toen ontdekte. Te meer, daar amorphe stoffen veelal niet anders zijn dan vloeistoffen van groote viscositeit.

Hoe staat het nu met het verband tusschen voluumcontractie en imbibitie-warmte bij opzwelbare *kristallen?* Treden daar waarden van dezelfde grootte-orde op? Of geheel andere?

Deze vraag is vooral belangwekkend in het licht der complete analogie, die gebleken is te bestaan in den vorm der lijnen van de waterdampspanningen (in hun afhankelijkheid van i); bij kristallijne en bij amorphe opzwelbare lichamen hadden die curven precies dezelfde S-vormige gedaante [1]). De vraag rijst nu: *is deze analogie in de wetten van amorphe en kristallijne opzwelbare lichamen een algemeene?* of is ze tot de dampspanningen beperkt? Een zulke *algemeene* overeenstemming ware zeer opvallend en niet zoo gemakkelijk te verklaren; immers, wij zijn tot nu toe gewoon geweest, amorph vast en kristallijn als twee principieël zéér verschillende aggregatie-toestanden op te vatten, die door een zeer verschillende toestands-vergelijking beheerscht moeten zijn.

Om deze vraag te onderzoeken, heb ik thans bij *kristallijn edestine* uit hennipzaden voluumcontractie en imbibitie-warmte voor eenige waarden van i onderzocht. De bepalingen geschiedden op dezelfde wijze als ik vroeger voor amorphe opzwelbare lichamen beschreven heb [2]). Ik behoef daar dus niet nader op in te gaan; alleen wil ik vermelden, dat als pycnometer-vloeistof ook hier petroleumaether van een hoog kookpunt (80°—100° C.) gebruikt werd. Dat deze stof niet op de één of andere wijze door de edestine-kristallen *gebonden* wordt, toonde ik aan door in een exsiccator met geconc. zwavelzuur een schaaltje met edestine te laten staan tot het gewichtsconstant geworden was. Nu werd in dezen exsiccator ook nog een schaal met de gebruikte petroleumaether geplaatst (waaraan ter voorkoming van lastige condensaties 10 °/₀ olijfolie toegevoegd was); er volgde geen gewichtstoename. De gebruikte petroleumaether was dus voor de proeven geschikt.

Het onderzochte edestine was op dezelfde wijze bereid als het preparaat, dat mij bij de bepaling der waterdampspanningen gediend had [3]); het bestond uit kleine octaëders, vaak tot rosetten vereenigd. Als droge stof heb ik ditmaal gemakshalve de boven sterk zwavelzuur bij kamertemperatuur gewichtsconstant geworden stof aangenomen.

---

[1]) Gesetze der Quellung, p. 85 en p. 103.

[2]) ibidem, p. 62—63 en p. 71.

[3]) ibidem, p. 78.

Ik vond:

Voluumcontractie bij (0° C.)			*imbibitie-warmte*	
i	c		i	W
0.—	0—		0.	0.—
0.0272	0.0068		0.040	7.0
0.0712	0.0200		0.138	17.8
0.1299	0.0343 / 0.0363	0.0353	0.26	18.7
0.1114	0.0407			
0.2416	0.0389			

De onderstaande curves geven deze cijfers weer:

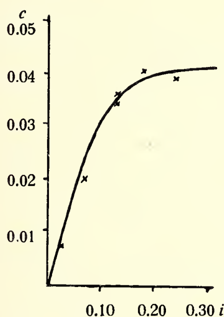


Fig. 1.

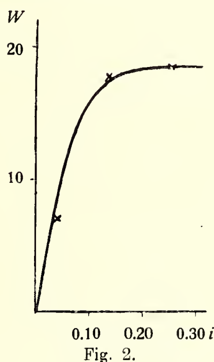


Fig. 2.

Wij kunnen nu de volgende feiten constateeren:

1°. Zoowel voluumcontractie als imbibitie-warmte zijn sterk positief; de grootte-orde van c en W is dezelfde als bij amorphe stoffen.

2°. Zoowel de curve der voluumcontractie als die der imbibitie-warmte gelijken op *hyperbolen*; zij loopen duidelijk parallel, d. w. z. de verhouding $\frac{c}{W}$ is bij benadering constant. Zoo is zij b.v. voor $i = 0.—$ 14×10^{-4}, voor $i = 0.040$ 16×10^{-4}, voor $i = 0.138$ 20×10^{-4} en voor $i = 0{,}26$ 22×10^{-4}.

3°. de waarde van $\left(\frac{c}{W}\right)_{i=0}$ bedraagt

$$14 \times 10^{-4}.$$

Zij is dus juist van dezelfde grootte-orde als bij amorphe opzwelbare stoffen. Maar ook overigens, in de sub 1°. en 2°. genoemde eigen-

schappen, bestaat *een volkomen overeenstemming in de wetten der opzwelbaarheid bij amorphe en bij kristallijne stoffen.*[1])

Daar inzonderheid de grootte-orde van $\left(\frac{c}{W}\right)_{i=0}$ een karakteristiek vergelijkingsobject biedt, heb ik deze grootheid ook nog bepaald bij *amylodextrine*, bereid volgens NÄGELI[2]); de stof bestond uit fijne, tot sphaerokristallen geordende kristalnaalden. Hier vond ik, dat de waarde moet liggen tusschen de grenzen

$$13 \times 10^{-4} \text{ en } 22 \times 10^{-4}$$

en derhalve *weer van dezelfde grootte-orde is.*

De vraag rijst nu, hoe wij deze merkwaardige en in alle deelen doorgaande overeenstemming van amorph vasten en kristallijnen toestand te verklaren hebben. Hier moet ik voorloopig het antwoord schuldig blijven. Wij mogen dergelijke merkwaardige experimenteele vondsten, die tot verder nadenken en experimenteeren prikkelen, niet de primeur ontnemen door ze op te goedkoope wijze te verklaren.

Twee richtingen komen het meest in aanmerking voor het zoeken eener verklaring. Wat $\frac{c}{W}$ betreft, kan men òf denken aan de merkwaardige en voor zoover ik weet, nog niet verklaarde eigenschap der moleculair-attractie, die maakt dat het quotiënt $\frac{a}{b^2}$ (de a en b van de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS voor gassen en vloeistoffen) bij verschillende normale stoffen van dezelfde grootte-orde is (wat zich ook uitdrukt in de ongeveer gelijke grootte-orde der kritische drukken). Of men kan denken aan een verband met de compressibiliteit van het water en een attractie die zóó werkt, dat $\frac{c}{W}$ voor verschillende stoffen volgens een bijna gelijken factor van die compressibiliteit afhangt. Een complete verklaring moet echter een verklaring der *absolute* waarde van $\frac{c}{W}$ geven en doen inzien, waarom het verschil tusschen vloeibaar, amorph vast en kristallijn zoo weinig invloed heeft.

Ook blijft te verklaren, waarom de vorm der functies, volgens welke de eigenschappen van den imbitie-graad afhangen, in de verschillende aggregatie-toestanden zoo analoog is.

Ik krijg den indruk, dat in deze feiten zich belangrijke, tot nu toe onontdekte principes van de wetmatigheid der moleculair-attractie uiten.

---

[1]) Gesetze der Quellung, p. 62—76, samengevat op p. 72.

[2]) ibidem, p. 79 is de bereidingswijze beschreven.

Voor de boekerij worden de volgende boekwerken ten geschenke aangeboden:

1° door den Heer F. A. F. C. WENT eene dissertatie van den Heer V. J. KONINGSBERGER: *„Tropismus und Wachstum"*.

2°. door den Heer H. KAMERLINGH ONNES:

a. eene dissertatie van den Heer H. F. ONGKIEHONG: *„Pathogene darmbacteriën en lage temperaturen"*.

b. eene dissertatie van den Heer K. ZANDBERGEN: *„Trypanosomen en lage temperaturen"*.

c. eene dissertatie van den Heer F. J. CH. BEEK: *„Invloed van temperaturen tot* 20° *C. beneden het vriespunt op toxische en atoxische dysenterie-bacteriën"*.

De vergadering wordt gesloten.

(**10 Augustus 1922**).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 30 SEPTEMBER 1922.

DEEL XXXI.

N°. 7.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.
Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Voorzitter richt zich allereerst tot den Heer HOOGEWERFF, die wegens ziekte geruimen tijd verhinderd was de vergaderingen der Afdeeling bij te wonen, en wenscht hem geluk met zijn herstel.

Vervolgens verzoekt de Voorzitter den Heeren WINKLER en VAN RIJNBERK om het nieuw benoemde lid der Akademie, den Heer H. A. BROUWER, die, tijdens de installatie der andere dit jaar benoemde leden, in het buitenland vertoefde, binnen te leiden.

Nadat de Heer BROUWER heeft plaats genomen, zegt de Voorzitter dat het hem verheugt den Heer BROUWER als lid in deze vergadering

23

aanwezig te zien. Vooral waar het aantal geologen in de Akademie zoo gering is, verblijdt het hem dat de Afdeeling iemand van de kwaliteiten van den Heer BROUWER thans tot hare leden mag tellen.

De Voorzitter spreekt het vertrouwen uit, dat de Heer BROUWER een trouw bezoeker dezer vergaderingen zal zijn en ook de resultaten zijner onderzoekingen hier zal mededeelen.

Ingekomen zijn:

1°. eene missive van de Commissie tot voorbereiding der herdenking van LOUIS PASTEUR dd. 5 Sept. 1922, houdende verzoek een of meer leden der Akademie af te vaardigen om zitting te nemen in het Algemeen Comité van den Nederlandschen PASTEUR-dag. Besloten wordt dat de Bestuursleden, de Heeren F. A. F. C. WENT en L. BOLK de Akademie in deze Commissie zullen vertegenwoordigen.

2°. een schrijven van het lid der Akademie, den Heer DENJOY, houdende mededeeling, dat hij zich, wegens zijne benoeming tot hoogleeraar aan de Universiteit van Parijs, met ingang van 1 October 1922 in Frankrijk vestigt. De Voorzitter deelt mede, dat tengevolge hiervan, overeenkomstig de bestaande bepalingen, de Heer DENJOY tot de correspondeerende leden overgaat.

3°. een verzoek van de Regelings-Commissie der Wetenschappelijke Vlaamsche Congressen om naar deze Congressen een officieelen afgevaardigde te zenden. Hierop is geantwoord, dat de Akademie zich nimmer officieel op Congressen laat vertegenwoordigen en mitsdien ook aan dit verzoek niet kan voldoen.

De Voorzitter stelt vervolgens aan de orde de benoeming van eene Commissie voor de toekenning der BUYS BALLOT-medaille in 1923. Tot leden dier Commissie noodigt de Voorzitter uit de Heeren A. F. HOLLEMAN, H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, J. P. VAN DER STOK, W. H. JULIUS en E. VAN EVERDINGEN, die, voor zoover aanwezig, deze uitnoodiging aannemen.

De Heer HAGA brengt, mede namens de Heeren JULIUS, KAMERLINGH ONNES, VAN DE SANDE BAKHUYZEN en ZEEMAN, een nader rapport uit met betrekking tot de vergelijking van de Nederlandsche standaarden N°s. 19 en 27 met den internationalen meter te Parijs. De vergadering besluit dit advies ter kennis van den betrokken Minister te brengen. (Zie rapport pag. 353).

Naar aanleiding van het overlijden van het rustend lid der Akademie, den Heer C. A. PEKELHARING en de gewone leden, de Heeren J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON en J. P. KUENEN, zegt de Voorzitter het volgende:

Zware slagen hebben de Akademie getroffen door het overlijden van drie van haar meest geziene leden: WERTHEIM SALOMONSON, PEKELHARING, KUENEN! Met enkele woorden wensch ik hier te gedenken, wat zij voor onze Akademie, voor de wetenschap, voor het vaderland geweest zijn.

CORNELIS ADRIANUS PEKELHARING.

C. A. PEKELHARING werd 19 Juli 1848 te Zaandam geboren, waar zijn vader een gezien geneesheer was; ook zijn beide grootouders waren artsen in Noord-Holland. Van 1866 tot 1873 studeerde hij te Leiden, eerst in de natuurwetenschappen, daarna in de geneeskunde. Hij was er assistent van HEYNSIUS en gedurende een drietal jaren ook praktiseerend geneesheer, die door zijn patiënten op de handen gedragen werd. In 1876 vertrok hij naar Utrecht, waar hij het ambt van leeraar in de physiologie en pathologische anatomie aan 's Rijks Veeartsenijschool aanvaardde. In 1881 volgde zijn benoeming tot hoogleeraar aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, waar hem het onderwijs in de pathologische anatomie en in de pathologie werd opgedragen. Toen DONDERS den 70-jarigen leeftijd bereikte, werd diens leerstoel gesplitst en aan PEKELHARING viel de eer te beurt DONDERS op te volgen, voor zoover het betrof het onderwijs in de physiologische chemie en in de weefselleer.

Docent van onvolprezen talent werd hij al spoedig een van de leiders aan de Utrechtsche Universiteit; hij verstond als geen ander de werkers om zich heen te verzamelen en tot veeljarigen, ingespannen arbeid aan te zetten, waarbij hij de methodologische leidsman was, dikwijls den weg wijzend tot onderzoek in nieuwe richting. Hij drukte den stempel van zijn geest op al degenen, die te Utrecht in de medische faculteit studeerden. Zijn colleges waren, evenals zijn overige voordrachten, glashelder en dit was

niet alleen een gevolg van het gemak, waarmee hij sprak, maar ook van zijn zeer zorgvuldige voorbereiding. Zeer karakteristiek was, dat PEKELHARING mij eens antwoordde, toen ik hem in een gesprek zeide dat het door de studenten steeds opgemerkt moest worden wanneer men zich voor een college eens minder goed had voorbereid: „dat laatste is mij nog nooit overkomen"; zijn enorme plichtsbetrachting maakte dit onmogelijk. Die arbeid werd hem in de laatste jaren vóór het bereiken van den 70-jarigen leeftijd wel wat zwaar, zoodat hij buitengewoon dankbaar was, dat hem ten minste voor zijn praktische cursussen hulp werd gegeven. Dat iemand als PEKELHARING van zijn studenten veel verwachtte, laat zich begrijpen; hij mat anderen naar zich zelf en werd daardoor dikwijls teleurgesteld, terwijl hij bij de studenten den naam had van moeilijk te zijn. Toch was het oordeel van PEKELHARING over anderen altijd zeer zacht en slechts zelden en alleen in heel intiemen kring liet hij zich wel eens met eenige scherpte uit over natuuronderzoekers, die gemis aan ernst toonden. Zoodra PEKELHARING de overtuiging kreeg, dat iemand de wetenschap beoefende om bijoogmerken, zelfs al was het alleen dat daarbij ijdelheid een te groote rol speelde, had zoo iemand bij hem als natuuronderzoeker afgedaan.

Zijn wetenschappelijk werk ving aan met de studie der ureumvorming in het dierlijk organisme. Aan de ureumbepaling in bloed en weefsels is zijn dissertatie gewijd; daarin emancipeerde hij zich van zijn leermeester, hetgeen ongetwijfeld invloed op zijn latere loopbaan heeft uitgeoefend en heeft mêegewerkt tot den omweg, dien hij maakte via de pathologische anatomie, alvorens hij in 1889 op aandrang van DONDERS tot de physiologische chemie terugkeerde. Een ander gevolg hiervan was, dat hij in staat was de weefselleer met de physiologische chemie te verbinden, zoodat hij op meesterlijke wijze de chemie der weefselelementen met de gewone histologische gegevens wist te vereenigen in een leerboek, dat onder den titel „Voordrachten over weefselleer" 2 uitgaven beleefde (in 1905 en 1917). De daartoe verrichte histochemische onder-

zoekingen sloten zich menigmaal bij het jeugdwerk van DONDERS aan, hetgeen zeker mee heeft bijgedragen tot de groote bewondering en diepe vereering, die PEKELHARING den vroegeren, ouderen ambtgenoot toedroeg; dat het hem gegeven is geweest de onthulling van het standbeeld van DONDERS bij te wonen en daarbij met een redevoering den grooten natuuronderzoeker te gedenken, is een zonnestraal in zijn laatste levensjaren geweest. Deze histologische onderzoekingen zijn tevens aanleiding geweest tot zijn samenwerking met VOSMAER.

De pathologisch-anatomische tijd heeft een aantal uitkomsten van onderzoek op het gebied van bakteriologie, diapedesis, chemotaxis, immuniteit, lymphbeweging opgeleverd en tevens een hoogst belangrijk wetenschappelijk werk: de reis naar Indië in 1887 met C. WINKLER en C. EYKMAN ter bestudeering van de beri-beri. Van dezen tocht was de stichting van het geneeskundig laboratorium te Weltevreden het gevolg. EYKMAN en GRIJNS hebben daar met zooveel succes de voor de tropen en Japan zoo verschrikkelijke ziekte als een avitaminose doen kennen en haar te zamen met VORDERMAN leeren bestrijden.

Het hoofdwerk van PEKELHARING valt echter op physiologisch-chemisch gebied. De studies over het pepton voerden hem tot het onderzoek van enzymen, waarbij in de eerste plaats aan zijn waarnemingen over stolling gedacht moet worden; van hier richtte hij zich tot de nucleo-proteiden en weer terug tot de enzymstudie in het algemeen. Lange jaren besteedde hij aan pogingen om de enzymen, speciaal de pepsine, zuiver te bereiden. Nog enkele jaren geleden gaf hij een magistrale samenvatting van zijn levenswerk op dit gebied in het „Recueil des travaux botaniques Néerlandais” en ieder onzer herinnert zich hoe ook zijn laatste mededeeling in deze Afdeeling, nog betrekkelijk kort geleden gehouden, op dit gebied lag. Het was de vrucht van een onderzoek, met ijzeren wilskracht uitgevoerd, toen reeds de verschijnselen van de ziekte, die hem ten grave heeft gesleept, zeer duidelijk merkbaar waren. Herinnerd mag ook nog worden aan zijn studie der stikstofhoudende

afbraakproducten; met talrijke leerlingen vatte hij het kreatine-vraagstuk aan, toen een geschikte methode tot kwantitatieve bepaling daartoe den weg opende.

Bij dit alles voegde zich een uitgesproken maatschappelijke zin. De studie der voedingsmiddelen voor het volk, de sociale beteekenis van den alcohol hadden zijn volle aandacht; hij beschouwde ze als onderwerpen, der wetenschappelijke studie ten volle waardig. Met zijn nimmer verzwakkende hulpvaardigheid stond hij de openbare organen en het vereenigingsleven bij voortduring bij. Ook de kring der artsen heeft groote verplichtingen aan hem; de Nederlandsche Maatschappij tot Bevordering der Geneeskunst benoemde hem tot haar eerelid. Schier alle wetenschappelijke genootschappen in Nederland en de Koloniën trachtten PEKELHARING aan zich te verbinden, ook een aantal buitenlandsche.

Van onze Akademie was hij sinds 1886 lid. Hoe hij hierin werkte, steeds op vergaderingen aanwezig was, ook in commissies zich ten volle gaf, staat ons allen bij voortduring voor den geest. Eén zaak mag daarbij nog wel in het bizonder gememoreerd worden, dat hij namelijk deel uitmaakte van het Bestuur van de Wetenschappelijke Commissie van Advies en Onderzoek ten behoeve van Volkswelvaart en Weerbaarheid en dat hij zich met zijn volle kracht ook daaraan wijdde, niettegenstaande van den aanvang af te voorzien was, dat hij daar meer tegenwerking dan dank zou ondervinden.

PEKELHARING was het toonbeeld van een akademisch geleerde, gelijk hij ook het toonbeeld van een docent en het toonbeeld van een goed vaderlander was. Kunde, karakter, toewijding en belangstelling waren de factoren, die hem tot dit alles gemaakt hebben. Wij wisten, dat hij plotseling van ons weggenomen zou kunnen worden en begrepen wel, dat de jaren zijns levens geteld waren, maar wij zullen hem toch allen zeer missen. Zijn naam zal in de geschiedenis der wetenschap blijven leven!

JOHANNES KARL AUGUST WERTHEIM SALOMONSON.

Is het verlies van Pekelharing voor de meesten van ons niet onverwacht gekomen, bij Wertheim Salomonson trof het plotselinge van het heengaan des te meer, vooral omdat alleen zijn vrienden en hij zelf wisten, dat zijn gezondheidstoestand precair was. En zelfs *zij* hadden reden om te veronderstellen, dat de kuur, te Nauheim doorgemaakt, een zoo groote verbetering had gebracht, dat hij weer met moed de toekomst tegemoet kon gaan. Daarbij was hij nog werkend lid van onze Afdeeling in volle activiteit, werd hij weggenomen op een leeftijd, waarop nog veel van zijn wetenschappelijke onderzoekingen verwacht mocht worden.

Wertheim Salomonson werd in 1864 in Ambt-Almelo geboren; hij bezocht gedurende 3 jaar de H. B. S. te Almelo en ging daarna naar Zutfen, waar hij een leerling werd van Dr. Goudsmit, die bij hem die groote liefde voor de natuurkunde heeft opgewekt, die hem zijn geheele leven heeft gekenmerkt, en dien hij steeds trouw heeft opgezocht. Tijdens zijn schooljaren kwam dan ook reeds die bijzondere aanleg voor de wis- en natuurkunde bij hem voor den dag, die hem in staat gesteld heeft de geneeskunde te zien in een bizonder licht, in haar betrekking tot de physica.

Wertheim Salomonson kwam te Leiden zeer jong aan en promoveerde op 30 Juni 1888 op een dissertatie over „Stereognosis". Hij ging daarna naar Amsterdam, waar hij assistent van Pel geweest is. Tegelijker tijd opende hij een eigen polikliniek voor zenuwziekten tot 1896, toen ons medelid Winkler in Amsterdam kwam en Wertheim Salomonson zijn assistent werd. Dit geschiedde om het onderwijs in de neurologie niet te versnipperen; het was heel duidelijk, dat zoowel de psychiatrie als de interne geneeskunde de neurologie weer naar zich toe wilden halen en zij dreigde doodgedrukt te worden tusschen die beide. Daarom

bleef Wertheim Salomonson assistent, ook nadat hij in 1900 tot buitengewoon hoogleeraar in de electro-therapie Röntgenologie, enz. was benoemd. Hij aanvaardde dien leerstoel toen met het uitspreken van een rede „over de leer der neuronen". In 1915, bij het vertrek van Winkler, volgde eindelijk zijn benoeming tot gewoon hoogleeraar in de neurologie; deze benoeming gaf aanleiding tot een voor hem zeer grievend debat in den Amsterdamschen Gemeenteraad, dat voor de zooveelste maal het bewijs leverde, dat een gemeenteraad niet bevoegd behoorde te zijn tot hoogleeraarsbenoemingen. In elk geval ontving hij bij zijn eerste les door een demonstratie van bijna alle neurologen van Nederland het bewijs, dat zij de meening der raadsleden niet deelden.

Toen Wertheim Salomonson zich te Amsterdam vestigde, had zich in de Neurologie een nieuwe richting baan gebroken: de electro-therapie van het zenuwstelsel; al spoedig was hij de leider van de nieuwe richting hier te lande. Tal van publicaties zagen het licht over beroepsneurosen, over de verplaatsing van het prikkelpunt bij ontaardingsreactie, de ontleding der alterneerende tremorbewegingen, over paralysis agitans. Dit stelde hem in staat later het hoofdstuk „Allgemeine Electrotherapie" te schrijven in het „Handbuch der gesammten medicinischen Anwendung der Electricität" en de „Pathologie en Therapie der neuritis, myositis, zenuwgezwellen, neuralgie en myalgie" als afzonderlijk handboek, dat ook in het Duitsch vertaald is.

Hij was de eerste, die X-stralen hier te lande toepaste; zelfs toen nog pas een krantenberichtje over de ontdekking van Röntgen verschenen was, beproefde hij reeds met ons medelid Cohen die waarnemingen na te doen en zoo is ook de eerste hier te lande gepubliceerde X-foto van hem. Dit was de inleiding tot zijn grootsche werkzaamheid op het gebied der Röntgenologie, waarvan hij bij ons de leider werd, trouwens ook de stichter van de Vereeniging voor Röntgenologie.

Een lange reeks artikelen in Nederlandsche en buitenlandsche tijdschriften verschenen van zijn hand, die telkens

verbeteringen brachten in de methodologie der Röntgentoestellen. Behalve zijn groote kennis op physisch gebied, was hem daarbij van voordeel zijn enorme vaardigheid. Hij ploetert zoolang, totdat hij zijn inductor, interruptor en alles precies heeft, zooals hij op physische gronden meent, dat het behoort te zijn.

Intusschen heeft hem midden in dat Röntgenwerk een ander punt getroffen, namelijk EINTHOVEN's snaargalvanometer. WERTHEIM SALOMONSON maakt zijn eigen kwartsdraden, maakt een eigen electrodynamometer en electrometer van PLACE en begint daarmee te experimenteeren. Eerst de afleiding van het embryonale kippenhart en vooral later zijn studies over de afleiding der actiestroomen bij spieren en zijn tonusstudies. Over tonus hield hij nog een zeer belangrijke rede op het laatste Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres te Utrecht in 1921.

Voorwaar een levenswerk, dat reusachtig lijkt en toch heeft hij zich ook nog op ander gebied bewogen. Bekend zijn de studies over phonetiek: het registreeren van vocaalkrommen met den oscillograaf en niet het minste zijn laatste onderzoekingen over de fotografie van de retina, die hij hier in ons midden meedeelde. De prachtige foto's van de zieke gezichtszenuw en van de zieke retina zijn voor de geneeskunde een zeer belangrijke aanwinst. Het is dan ook te begrijpen, dat hij, toen hij deze te Londen demonstreerde, daarmee algemeene bewondering wist op te wekken.

Niet alleen toen, maar verschillende andere malen, had WERTHEIM SALOMONSON de gelegenheid de eer der Nederlandsche wetenschap in het buitenland op te houden. Hij behoorde tot degenen, die begrijpen, dat wij wetenschappelijke mannen in dat opzicht een plicht te vervullen hebben, en hij deed dit ook hier in Nederland, wanneer vreemdelingen ons land bezochten, voor wie het gastvrije huis van WERTHEIM SALOMONSON altijd open stond.

Twee dagen voordat hij het rectoraat der Amsterdamsche Universiteit zou overdragen aan zijn opvolger, werd hij plotseling weggenomen van zijn gade, van de velen, die hij aan zich verplicht had door zijn ongeëvenaarde hulpvaar-

digheid, van de Universiteit, van de wetenschap. Ook van onze Akademie, waarvan hij sedert 1912 lid was en waar wij hem niet alleen geregeld zagen, maar ook telkens zijn keurige voordrachten en demonstraties mochten aanhooren. Nog in het laatste jaar heeft hij de Akademie zeer bizonder aan zich verplicht, doordat hij op zich nam, om met ons medelid MOLENGRAAFF als adviseur in financieele aangelegenheden op te treden. Het is zeker niet in geringe mate mede aan hem te danken, wanneer de financieele bezwaren voor onze Akademie thans in hoofdzaak, naar het schijnt, overwonnen zijn.

Zijn nagedachtenis zal bij ons allen in dankbare herinnering blijven!

JOHANNES PETRUS KUENEN

Nog meer onverwacht kwam het derde groote verlies, dat de Akademie geleden heeft door het zoo tragische overlijden van KUENEN, ook op een leeftijd, waarop hij nog zooveel had kunnen geven voor de wetenschap, voor het onderwijs, voor zijn gezin. Zóó onverwacht, dat op de agenda van deze vergadering nog een voordracht van hem aangekondigd stond.

KUENEN werd geboren te Leiden 11 October 1866 als zoon van den grooten theoloog, die zooveel jaren den roem van Nederland en ook van deze Akademie heeft uitgemaakt. Hij bezocht het Leidsche gymnasium en werd aldaar als student ingeschreven in 1884, waar hij LORENTZ en KAMERLINGH ONNES als leermeesters had. Speciaal ten opzichte van den laatste ontstond er een innige band, daar KUENEN zich vooral tot het experimenteele deel van de physica voelde aangetrokken en al spoedig blijk gaf een experimentator van den eersten rang te zijn. Hij werd assistent bij ONNES en werkte later met hem samen, of liever in de richting van het Leidsche laboratorium, daar hij steeds problemen der thermodynamica aanvatte. Aan de leiding van het cryogeen laboratorium had hij overigens geen direct aandeel, ofschoon alles gewoonlijk met hem overlegd werd.

KUENEN promoveerde op 12 April 1892 op een proefschrift, getiteld: „Metingen betreffende het oppervlak van VAN DER WAALS voor mengsels van koolzuur en chloormethyl". Het was de beantwoording van een prijsvraag der Leidsche Universiteit, die reeds den gouden eerepenning had gekregen.

Van 1895 tot 1907 was KUENEN hoogleeraar te Dundee; men zou geneigd zijn sommige van zijn eigenaardigheden, ook in zijn uiterlijk, die aan een geboren Brit deden denken, aan dat twaalfjarig verblijf in Schotland toe te schrijven.

In 1907 kwam hij in het vaderland terug, maakte het door zijn benoeming mogelijk, dat LORENTZ ontlast werd van het propaedeutisch onderwijs en dientengevolge voor Nederland behouden bleef. KUENEN zelf is steeds in dat voorbereidend onderwijs belang blijven stellen en hij behoorde dan ook tot de uitstekende docenten. Iedereen, die wel eens een voordracht van KUENEN heeft gehoord, zal dit dadelijk begrijpen.

Wat zijn wetenschappelijk werk betreft, heeft hij hoogst belangrijke onderzoekingen verricht tot toetsing van de denkbeelden van VAN DER WAALS. Wat enkelvoudige stoffen betreft, is het hem gelukt door zijn uiterst zorgvuldige waarnemingen, elken twijfel weg te nemen aan de juistheid van de theorie van VAN DER WAALS. De onderzoekingen van anderen, die daartegen schenen te pleiten, waren alle foutief tengevolge van de onzuiverheid der gebruikte stoffen.

Maar het grootste deel van zijn onderzoekingen liep over de mengsels. Experimenteel deed hij voor deze, wat ANDREWS voor enkelvoudige stoffen gedaan had. De wijze, waarop een aanvankelijk homogeen mengsel zich bij de verkleining van het volume in twee phasen splitst, werd in alle bijzonderheden onderzocht en in volkomen overeenstemming gevonden met hetgeen uit de theorie van VAN DER WAALS geconcludeerd moest worden. Zoo vond deze door de onderzoekingen van KUENEN een schitterende bevestiging. Het glanspunt daarvan was zeker de ontdekking der retrograde condensatie. Bij verkleining van het volume komt er eerst een splitsing in twee phasen; er treedt namelijk een kleine hoeveelheid op van een phase met grootere dichtheid dan het andere deel der stof. De hoeveelheid van die vloeibare phase neemt bij voortgezette samendrukking eerst toe, maar dan weer af, zoodat de vloeistof weer geheel verdwijnt. Het verschijnsel werd juist zoo waargenomen als het uit de theorie was afgeleid. Dit onderzoek is later uitgebreid tot lucht; in samenwerking met CLARK uit Toronto kon KUENEN ook voor het mengsel, dat wij lucht noemen, bij zeer lage temperaturen de retrograde condensatie aantoonen.

Door zijn wetenschappelijke onderzoekingen werd KUENEN

de aangewezen man, om bepaalde leer- en handboeken te schrijven. Zoo bewerkte hij het omvangrijke deel van BOSSCHA's leerboek der natuurkunde, dat over „warmte en moleculaire krachten" handelt en zoo leverde hij twee standaardwerken: in 1906 de „Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation" in BREDIG's „Handbuch der angewandten physikalischen Chemie" en in 1907 het als zelfstandig werk verschenen: „Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie". Eindelijk verdient nog vermelding het „Gedenkboek van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke wijsbegeerte te Rotterdam", dat in 1919 bij gelegenheid van het 150-jarig bestaan van dit Genootschap verschenen is en dat bijna geheel bestaat uit het artikel van KUENEN over „Het aandeel van Nederland in de ontwikkeling der Natuurkunde gedurende de laatste 150 jaren", een standaardwerk, dat ons een voortreffelijk beeld geeft van de historische ontwikkeling der physica gedurende dien tijd.

KUENEN was lid van het curatorium van het Meteorologisch Instituut te de Bilt en lid van de Rijkscommissie voor Graadmeting en Waterpassing. In laatstgenoemde functie was hij dit voorjaar aanwezig op de vergadering van de „Union internationale de géodesie et de géophysique", wat voor hem aanleiding was tot het uitspreken van een ernstig betoog, dat Nederland zich bij dergelijke internationale werken niet afzijdig *mocht* houden, op straffe van geheel vergeten te worden, als het zich al niet belachelijk maakte.

Uit het laatste blijkt wel reeds, dat KUENEN geen geleerde was, die zich in zijn studeerkamer of laboratorium opsloot. Hij deed veel en gaarne op het gebied van maatschappelijk werk; zoo was hij Voorzitter van het Bestuur der Openbare Leeszaal, lid van het Bestuur van het Leidsche Volkshuis, Curator van het Gymnasium. Iedereen weet ook, dat hij, als lid van de Redactie van de Gids, herhaaldelijk moeilijke physische problemen in een verstaanbaren vorm onder de oogen van een algemeen beschaafd publiek gebracht heeft. Dat zijn belangstelling nog veel verder ging, blijkt wel uit

zijn brochure over „Natuurwetenschap en Godsdienstig Geloof" uit het jaar 1911.

Sedert 1911 lid van deze Akademie, kenden wij hem allen als bescheiden en verdraagzaam, een man, die met allen goed overweg kon, door iedereen hoog geacht werd, ook omdat men voelde, dat men in hem een volkomen eerlijk en betrouwbaar mensch voor zich had. Hoe hij door zijn vakgenooten geëerd werd, is gebleken bij de herdenking in 1917 van het feit, dat hij 25 jaar te voren promoveerde.

Hij had gehoopt binnen niet te langen tijd een werkplaats te krijgen, die aan eenigszins redelijke eischen beantwoordde, hij zou juist als rector onze oudste Universiteit gedurende een jaar leiden, toen de onverbiddelijke dood te vroeg een einde aan zijn leven maakte.

Zijn werk is niet vergeefs geweest en zal in de wetenschap blijven leven!

Natuurkunde. — De Heer H. HAGA brengt, mede namens de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, W. H. JULIUS, P. ZEEMAN en H. KAMERLINGH ONNES het volgende prae-advies uit:

In het prae-advies, door de ondergeteekenden in de vergadering van 24 September 1921 uitgebracht over een schrijven van de Afdeeling aan den Minister van Nijverheid over de vergelijking van de Nederlandsche standaarden N°s 19 en 27 met den internationalen meter te Parijs, is ook gewezen op de vergelijking van de meetstaaf van den Franschen basistoestel met den internationalen meter. Volgens een telegrafische mededeeling was de, bij de berekening aangenomen, uitzettingscoëfficient van den vergelijkingsmeter bij 15° 8.662, en daar bij de waarnemingen voor de bepaling der uitzettingscoëfficienten altijd de temperatuur volgens den kwikthermometer is gerekend, werd ondersteld dat dit ook bij de opgave van de waarde der uitzettingscoëfficient zelf het geval was. Uit een schrijven in 1922 door een onzer van den Heer GUILLAUME te Sèvres ontvangen, blijkt echter dat de waarde 8.662 voor de aanwijzing van 15° van den *waterstof*thermometer geldt, en zij dus voor den *kwik*thermometer 8.622 is. Verder wordt in dat schrijven door den Heer GUILLAUME medegedeeld dat de vroeger door hem aangenomen lengte van den vergelijkingsmeter met 0.35 mikron moet vergroot worden.

Ten gevolge van die beide veranderingen moet de opgegeven lengte van de meetstaaf volgens de metingen te Parijs gewijzigd worden.

Nader bekend geworden gegevens maken dat dit eveneens van de uitkomsten van de waarnemingen te Delft geldt.

Het eerste punt der eindconclusie in boven vermeld prae-advies kan dan ook niet meer gehandhaafd worden en de commissie acht dus eene vergelijking van de meters N°s 19 en 27 met den internationalen meter van belang.

H. G. V. D. SANDE BAKHUYZEN.
H. HAGA.
W. H. JULIUS.
H. KAMERLINGH ONNES.
P. ZEEMAN.

Mikrobiologie. — M. W. BEIJERINCK en Ir. L. E. DEN DOOREN DE JONG: „*Over Bacillus polymyxa*[1]).

Indien men het soortbegrip niet al te eng opvat en de in noot 1 genoemde zeer na verwante maar niet volkomen identische vormen samenvat, kan men zeggen, dat er slechts één enkele aërobe sporenvormende bakteriënsoort bekend is, die in suikerhoudend voedsel gisting veroorzaakt; wij gebruiken daarvoor den naam *Bacillus polymyxa*. De verspreiding vooral in den grond is tamelijk algemeen; de eigenschappen zijn zeer merkwaardig en geven aanleiding tot belangrijke proeven.

Vooral de door SCHARDINGER het eerst opgemerkte acetonvorming heeft in de laatste jaren de aandacht op dit organisme gevestigd, maar de hoeveelheid die van deze stof gevormd wordt is gering en bedraagt uit mout of aardappelen nog niet 1 °/₀ van het gewicht. Daarnaast ontstaat iets meer alkohol en waarschijnlijk een weinig azijn- en mierenzuur. De voorwaarden voor de acetonvorming zijn nog niet goed bekend en er is wellicht kwantitatief groote verbetering in aan te brengen. Vooral de afscheiding van het enzym pectinase en van zeer veel slijm geven aan de hoofdvariëteit beteekenis.

---

[1]) De literatuur over deze bakterie en de naastverwanten is te vinden onder: *Clostridium polymyxa* PRAZMOWSKI, *Granulobacter polymyxa* BEIJERINCK, *Bacillus macerans* SCHARDINGER en *Bacillus asterosporus* A. MEYER. A. PRAZMOWSKI, Entwickelung und Fermentwirkung einiger Bacteriën. Dissert. Leipzig 1880, pag. 37. — TH. GRUBER, Identifizierung von *Clostridium Polymyxa* PRAZMOWSKI, Centralbl. f. Bakteriol. 2te Abt. Bd. 14, 1905, pag. 353. — F. SCHARDINGER, *Bacillus macerans*, Acetonbildender Rottebacillus, Centralbl. f. Bakt. 2te Abt. Bd. 14, 1905, pag. 772. Zur Biochemie von *B. macerans*. Centralbl. f. Bakt. 2te Abt. Bd. 19, 1907, p. 161. Kristallisierte Polysaccharide aus Stärke durch Mikrobien. Centralbl. f. Bakter. 2te Abt. Bd. 22, 1909, pag. 98 en Bd. 29, 1911, pag. 189. — A. MEIJER und G. BREDEMANN, Variation und Stickstoffbindung durch *Bacillus asterosporus*. Centralbl. f. Bakteriol. 2te Abt. Bd. 22, 1909, pag. 44.

De naam *asterosporus* is ontleend aan 9 of 10 moeielijk zichtbare lijsten, die buiten over het exosporium der langwerpige sporen loopen en de dwarsdoorsnede stervormig maken.

Daar vele staafjes, bij sterke voeding, bijv. op moutextrakt-gelatine, in smalle clostridiën veranderen, waarin een weinig granulose met jodium aantoonbaar is, kan de soort *Granulobacter polymyxa* genoemd worden.

Ophooping en vindplaatsen.

Reeds lang geleden werd de volgende proef beschreven ter ophooping dezer soort [1]).

Grof gemalen rogge wordt gemengd met wat krijt en vruchtbaren tuingrond, in een diep bekerglas met water tot een dikke, stijve pap aangeroerd, gedurende eenige sekonden opgekookt om alle nietsporenvormers te dooden en dan gekultiveerd bij 25° à 30° C. Daar de sporen van *B. polymyxa* bij kookhitte spoedig sterven mag de verhitting slechts kort duren. Na een paar dagen bedekt de oppervlakte van het meel zich met een gesloten huid van *B. mesentericus* en enkele andere daarmede na verwante soorten [2]), terwijl in de diepte boterzuurgisting ontstaat, gewoonlijk gelijktijdig met butylalkohol- en polymyxa-gisting.

Men ziet dat het principe dezer ophooping berust op de mogelijkheid van een tijdelijke anaërobiose van *B. polymyxa*, die ook aëroob kan groeien en zich in dit opzicht dus gedraagt als de alkoholgist en de Aërobacter-Coligroep onder de bakteriën. Het meel levert de suiker, die de gisting veroorzaakt, d.i. de energiebron, welke de anaërobiose mogelijk maakt zoolang de „prikkel zuurstof" nog toereikend, alhoewel in chemisch niet aantoonbare sporen, voorhanden is, terwijl de behoefte aan „oxydatie zuurstof", die bij de aërobiose in veel grootere hoeveelheid als energiebron noodzakelijk is, tijdelijk wordt uitgeschakeld. De uitspraak van Pasteur: „la fermentation est la vie sans air", is blijkbaar ook op *B. polymyxa* toepasselijk.

Zaait men de gistende massa uit de diepte op moutagar bij luchttoetreding, dan verkrijgt men meestal reeds na enkele dagen de polymyxa-koloniën als slijmklompen naast de onvermijdelijke, zich vlak uitbreidende koloniën van *B. mesentericus*.

Deze methode kan alleen die variëteiten van *B. polymyxa* leveren, welke tegen een betrekkelijk hooge concentratie van het voedsel bestand zijn.

Een andere ophoopingsmethode, die ook de aan minder hooge concentratie van het voedsel aangepaste vormen tot ontwikkeling brengt, berust juist op de toepassing der aërobiose van onze bakterie. Nadat de opmerking was gemaakt, dat kolfjes gekookt moutextrakt,

---

[1]) M. W. Beijerinck. Butylalkoholgisting en Butylferment. Verh. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1893.

[2]) Deze huid kan kleurloos, bruin, zuiver rood en zelfs pikzwart zijn al naar de toevallig aanwezige variëteiten van *B. mesentericus*. De zwarte vorm is zeldzaam en het gemakkelijkst te verkrijgen bij de „mesentericus proef" met ongewasschen krenten (opkoken in moutextrakt met krijt, kultiveeren bij aëratie op 30° à 40° C.).

die niet voldoende gesteriliseerd waren, bij keldertemperatuur somtijds bederven door de ontwikkeling van *B. megatherium* en nooit door *B. mesentericus,* waarvan de kiemen zeker ook aanwezig waren, ontstond de volgende vraag: Welke zijn de aërobe sporenvormende bakteriën onzer omgeving, die bij temperaturen van 15° C. of lager en bij gunstige voedingsvoorwaarden bijv. in moutextrakt, tot ontwikkeling kunnen komen? Wij wisten reeds, dat de verkrijging van *B. megatherium* een antwoord op de vraag zou kunnen zijn, bijv. in geval de sporen dezer soort alleen met die van *B. mesentericus* in de kolfjes aanwezig waren, maar het scheen mogelijk dat de vrije concurrentie met de aardbacteriën *B. megatherium* zou uitsluiten en er wat anders voor den dag zou komen. Het hoofddoel der proef was de uitsluiting van *B. mesentericus,* de gewone hooibakterie, en dit wordt bereikt door de lage temperatuur, want het minimum voor den groei dezer bakteriëngroep is bij omstreeks 20° C. gelegen. Wel ligt dit minimum voor *B. megatherium* veel lager maar daardoor worden geen voor andere bakteriën schadelijke stoffen afgescheiden, hetgeen *B. mesentericus* wel doet. Natuurlijk moest bij de proef ook rekening gehouden worden met de boterzuur- en butylgistingen, die beneden 15° C. nog goed kunnen plaats hebben, maar daartegen is sterke aëratie afdoende.

Ofschoon wij konden verwachten, dat de soort of soorten, die zich onder de gekozen voorwaarden zouden ontwikkelen een hooger temperatuur-optimum bezitten dan de gebruikte temperatuur, behoefde de proef niet te mislukken als wij slechts boven het minimum bleven.

Daar wij wisten dat de sporen van sommige sporenvormers, b.v. die van de butylfermenten en mogelijk dus ook die van de soort of soorten, welke wij zochten niet of nauwelijks tegen kookhitte bestand zijn, werd de verhitting van de met het infektiemateriaal bedeelde kultuurvloeistof, noodig voor het dooden der niet-sporenvormende soorten, niet voortgezet boven 85° of 90° C., en ook daarbij maar enkele minuten gehouden. Wij gebruikten kookkolfjes met c.a. 30 M³. vloeistof half gevuld, en infekteerden, om eenigszins zeldzame soorten niet uit te sluiten, met zooveel grond, dat op den bodem een laag van omstreeks een centimeter dik bezonk. Deze grond was vooraf goed verdeeld en ontdaan van grove deelen. Natuurlijk is in zulk een dikke grondlaag een begin van anaërobiose mogelijk, maar doorschudden kan dan toch gemakkelijk een pas begonnen boterzuur of butylgisting doen ophouden.

Als voedsel gebruikten wij aanvankelijk moutextrakt verdund tot 2 à 5° Balling. Nog beter bleek vleeschbouillon met 2 à 5 % rietsuiker of glucose te zijn. Krijttoevoeging is voor het welslagen

der proef niet bepaald noodzakelijk, maar de werking ervan bleek gunstig te zijn.

Nadat wij door proeven met de reinkulturen van *B. polymyxa* hadden vastgesteld, dat amoniumzouten, nitraten en asparagine zeer goede stikstofbronnen zijn, hebben wij ook opgehoopt met suikers en ammoniumsulfaat als voedsel in een vloeistof bestaande uit leidingwater met 2 °/₀ à 5 °/₀ glukose of rietsuiker, 0,05 °/₀ $(NH_4)_2SO_4$ en 0,02 °/₀ K_2HPO_4 en wat krijt. De uitvoering der proef is als boven, maar na het pasteuriseeren moet men de boterzuurgisting meer volledig uitsluiten dan bij het gebruik van bouillon of moutextrakt. Want ofschoon de peptonen van laatstgenoemde vloeistoffen voor *B. polymyxa* een uitnemend stikstofvoedsel zijn, zijn zij dit in mindere mate voor de boterzuurfermenten, waarvoor juist de ammoniakzouten bijzonder geschikt zijn. Het is derhalve beter in dit geval een ruime ERLEMEIJERkolf te gebruiken dan een gewone kolf, omdat daarin de groote hoeveelheid grond die als infektiemateriaal op den bodem zinkt, beter geaëreerd kan worden, waardoor botergisting voorkomen wordt.

Ofschoon de groei bij lage temperatuur langzaam is, wordt de vloeistof na vier of meer dagen duidelijk troebel en in de meeste gevallen gaat de troebeling gepaard met gisting. Vooral deze gisting trok onze aandacht, omdat wij aanvankelijk een ophooping van *B. megatherium* verwacht hadden, die volstrekt geen gisting veroorzaakt. De *Coli-* en *Aërogenes*gistingen waren door de vooráfgegane verhitting, de boterzuur- en butylgistingen door de aëratie uitgesloten. Er schoot dus niets anders over dan aan te nemen, dat de *Polymyxa*-gisting was verkregen, hetgeen bij de reinkultuur werd bevestigd. De gisting, welke in hoofdzaak een alkoholgisting is, bewijst, dat onze bakterie tot de fakultatief (temporair) anaëroben behoort en het onderzoek van het gas leerde, dat dit bijna zuiver koolzuur is.

Een van de merkwaardigste eigenschappen van *B. polymyxa* bestaat in de pectinase-afscheiding, dat is het enzym, waardoor sommige mikrobensoorten de middellamel der plantenweefsels oplossen en deze weefsels dus in cellen uiteen doen vallen. Daardoor kan *B. polymyxa* evenals *B. mesentericus*, die ook pectinase voortbrengt onder zekere omstandigheden een rol spelen bij het vlasroten, ofschoon het eigenlijke agens daarvan de anaërobe *B. pectinovorum* is.

Ook boonen en erwten en andere plantenzaden, welke aan spontaan bederf worden overgelaten, kunnen in rijke kulturen van *B. polymyxa* veranderen, daar de celwanden van zaadlobben en kiemwit gemakkelijk door pectinase worden aangetast, waarbij het inwendige der

zaden verandert in een breiachtige massa[1]). Voor het verkrijgen in reinkultuur is deze weg echter minder aan te bevelen wegens het groote aantal hooibakteriën, die daarbij tegelijk tot ontwikkeling komen; maar het is een goede methode om infectiemateriaal te verkrijgen voor de ophooping boven beschreven.

Het komt ons voor, dat de algemeenheid van *B. polymyxa* in onze omgeving en vooral in den grond, op de pectinase-afscheiding kan berusten, die aan deze soort, in verband met de geringe luchtbehoefte een grooten voorsprong op de andere saprophyten moet geven.

Ongetwijfeld berust daarop eveneens het bijna regelmatige voorkomen van *B. polymyxa* in de schors der Papilionaceënknolletjes. Dit verschijnsel is zoo algemeen, dat het meer aan symbiose dan saprophytisme doet denken. In het bakteroïdenweefsel ontbreekt *B. polymyxa* echter volkomen.

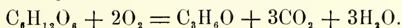
Eigenschappen.

Zoowel op agar als op gelatine zijn de koloniën karakteristiek. Op moutextraktgelatine ontstaan aanvankelijk dunne, waterige, zich zijdelings snel uitbreidende, sterk smeltende lagen, die langzamerhand dieper en troebel worden door de sterk groeiende bewegelijke peritriche bakteriën. Oudere gelatinekulturen gelijken op die van gewone hooibakteriën. Op moutextraktagar is de slijmvorming meestal zeer duidelijk en er kunnen daarbij zeer volumineuse, sterk geplooide kulturen ontstaan. Het slijm trekt een deel van de bruine kleurstof uit moutagar tot zich en wordt daardoor zelf bruin gekleurd hetgeen aan de koloniën een karakteristiek aanzien geeft. Op glucose-kaliumfosfaat-ammoniumsulfaat-agar ontstaan glasheldere, doorzichtige koloniën, die soms als bollen op den kultuurbodem liggen en zoo karakteristiek zijn, dat zij bij het bepalen van het aantal kiemen in grondmonsters op den genoemden kultuurbodem, direkt kunnen herkend worden. Ook kiezelplaten doortrokken met laatstgenoemd voedsel leveren bij het grondonderzoek zulke „droppelvormige" koloniën. Sommige variëteiten brengen veel minder slijm voort dan andere, en het slijm kan taai of week zijn. Mikroskopisch bestaan de variëteiten met week slijm uit veel kortere staafjes dan die met taai slijm. Daarom is men aanvankelijk geneigd aan verschillende soorten te denken, maar verdere ervaring toont de overeenkomst. Van deze overeenkomst verkrijgt men vooral de overtuiging wanneer men, behalve met de natuurvariëteiten ook bekend is geworden met

[1]) Het enzym seminase, dat het kiemwit der Papilionaceën (*Indigofera*, *Ceratonia*) in mannose verandert, is wellicht identisch met de pectinase van *B. polymyxa*.

de mutatieverschijnselen in de reinkulturen. Op rietsuiker.asparagine agar ziet men in vele koloniën, die aanvankelijk volkomen homogeen en week zijn, bij het verouderen kleine, vaste doorzichtige secundairkoloniën ontstaan, die, na scheiding van hun omgeving, welke scheiding niet gemakkelijk is, constant blijken te zijn. Op moutextraktagar ontstaan bij het verouderen der variëteit met taai slijm groote, plat uitgroeiende secundair-koloniën, die erfelijk veel minder slijm voortbrengen.

In vloeibare voedingsmediën geeft de slijmige hoofdvorm, die tegen hooge concentratie van het voedsel bestand is, opmerkelijke kulturen. In moutextrakt van 10° Balling bestaan deze, bij 30° C. uit geweldig volumineuse slijmmassa's, welke na één of twee weken, een dikke, gesloten, maar door het bij de gisting gevormde koolzuur, opgeblazen drijvende huid op de vloeistof vormen, waarbij geen waterstof wordt afgescheiden. Alleen bij de anaërobe butylfermenten is iets dergelijks waarneembaar, maar daarbij ontstaat veel waterstof. Zelfs de sterkst slijmige *Aërobacter*-vormen brengen geheel andere, ondergedompelde, gelijkmatig door de vloeistof verspreide kulturen voort. Juist de sterk gistende slijmvariëteiten van polymyxa leveren aceton, blijkbaar volgens de formule:



$$C_6H_{12}O_6 + 2O_2 = C_3H_6O + 3CO_2 + 3H_2O.$$

Tot de produkten van het anaëroob verloopende gistingsprocess behoort vooral de aethylalkohol, waarbij naar het schijnt, steeds sporen van azijnzuur en mierenzuur ontstaan en andere bijprodukten.

De minder slijmige variëteiten van *B. polymyxa* kunnen alleen in voedsel van geringere concentratie leven en verspreiden zich in voedingsvloeistoffen als aërogenes. Ook in andere opzichten is de overeenkomst groot zoodat er grond is om tot werkelijke verwantschap te besluiten, ja, zelfs om zekere vormen van *Bacterium aërogenes* als vormen van polymyxa te beschouwen, wier vermogen sporen te maken verloren is gegaan.

Voeding.

Voor het onderzoek van de voedingsverhoudingen is de auxanografische methode bijzonder geschikt, omdat *B. polymyxa* een echte suikerbakterie is, die veel volumineuse wandstof voortbrengt. Bij het beoordeelen der auxanogrammen moet men in het oog houden dat *B. polymyxa* behalve pectinase, ook diastase, invertase en emulsine voortbrengt. Bij aanwezigheid van suikers zijn allerlei stikstofverbindingen assimileerbaar, waarvan echter alleen de stikstof wordt opgenomen. Wij gebruikten vooral peptonen, asparagine, ureum,

ammoniumsulfaat en salpeter. Urease wordt niet afgescheiden; salpeter reduceert tot nitriet maar niet tot stikstof.

Daar de koolstof, bij afwezigheid van suikers, niet aan stikstofverbindingen, zooals peptonen en asparagine, kan onttrokken worden, is zelfs op vleeschbouillonagar de groei zeer begrensd en een maat voor de daarin voorkomende geringe hoeveelheid suiker. Maakt men derhalve op een vleeschbouillonagarplaat een dicht uitzaaisel van *B. polymyxa*, dan verkrijgt men daarop slechts zeer kleine, moeilijk zichtbare koloniën, die echter uit protoplasmarijke, meestal bewegelijke bakteriën bestaan. Strooit men nu op zulk een kultuur plaatselijk een stikstofvrij assimileerbaar voedsel, dan komt er sterke groei, in hoofdzaak op slijmvorming berustend, en er ontstaat een duidelijk auxanogram, waarvan de grens wordt bepaald door de diffusiegrens van de onderzochte stof. Juist de aanwezigheid van een geringe hoeveelheid volledig voedsel bij het begin der proef naast de overmaat van op zich zelf niet assimileerbare stikstofverbindingen, waardoor de enkele kiemen in kleine koloniën konden veranderen, maakt het verdere verloop der proef, na het opbrengen der koolhydraten bijzonder duidelijk.

De meeste suikers en polyalkoholen worden door *B. polymyxa* gemakkelijk geassimileerd. Met zekerheid hebben wij dit vastgesteld voor arabinose, glukose, laevulose, mannose, galactose, rietsuiker, maltose, lactose, melibiose, raffinose, rhamnose, glycerine en manniet. Daarentegen worden sorbiet, dulciet, erythriet en querciet niet geassimileerd. Zeer belangrijk is het feit, dat wij geen enkel, door deze bakterie assimileerbaar organisch zout gevonden hebben.

De assimileerbare koolstofverbindingen kunnen aanleiding geven tot een vermeerdering van het protoplasma en tot vorming van wandstof. Bij de „suikerbakteriën", waartoe *B. polymyxa* behoort, overtreft dit laatste proces uit het oogpunt van „materiaalvorming" het eerste belangrijk. Dientengevolge kan men onze bakterie, zooals reeds is opgemerkt, in twee mikroskopisch zeer verschillende toestanden verkrijgen: bij ontoereikende voeding met koolhydraten, bijv. op bouillonagar, als sterk bewegelijke staafjes zonder slijmwand; bij rijkelijke voeding met koolhydraten als onbewegelijke staafjes met dikken slijmwand [1]). Deze omstandigheid geeft aanleiding tot de volgende proef, waarvoor zich echter alleen de veel slijm vormende variëteit van *B. polymyxa* leent, die in moutextrakt sterk groet.

Indien men op rietsuiker-kaliumfosfaatagar, welke slechts zeer weinig stikstofverbindingen bevat, een dicht uitzaaisel maakt van

---

[1]) De medici geven aan den slijmwand der bakteriën den zonderlingen naam van „kapsel".

B. polymyxa, kan deze bakterie daarop toch tamelijk groote koloniën voortbrengen, die echter bijna geheel uit de sterk gezwollen wanden der cellen bestaan. Heeft men aan de agar ook nog enkele droppels volledig voedsels toegevoegd, bijv. in den vorm van een weinig bouillon of moutextrakt, dan kunnen deze slijmkoloniën bij suiker overmaat verrassend groot worden, dat is: de plaat kan zich met een betrekkelijk dikke slijmlaag bedekken. Dit slijm wordt uit de suikers opgebouwd door één of meer synthetisch werkende endoenzymen, welke „cytesen" zouden kunnen genoemd worden en die te beschouwen zijn als de genen of faktoren van den celwand.

Nu bezit dit slijm de merkwaardige eigenschap zelve als koolstofvoedsel te kunnen dienen, maar eerst dan wanneer al de rietsuiker en al de assimileerbare stikstofverbindingen zijn opgebruikt. Wacht men dit oogenblik af en brengt dan op het slijm ergens een weinig van een geschikte stikstofverbinding, zooals ammoniumsulfaat of asparagine, die gemakkelijk geassimileerd worden, dan kunnen de bakteriën hun eigen wandstof als voedsel aantasten, maar nu onder vorming van protoplasma.

Het hoogst eigenaardige gevolg is daarbij, dat er groeivelden gevormd worden, die verdiept liggen in het oorspronkelijke slijmveld, want door den groei is het gezamenlijk volume van de bakteriën afgenomen, daar de wanden, die grootendeels uit water bestonden en geweldig volumineus waren, verdwenen zijn. Het uiterlijk dezer auxanogrammen is echter ook geheel veranderd in vergelijking met den oorspronkelijken toestand, want door de sterke vermeerdering der bakteriën zijn zij troebel en ondoorschijnend geworden, terwijl het slijm glasachtig doorzichtig was. Deze proef bewijst, dat het bakteriënslijm, ten minste in dit geval, zeker als reservestof kan dienen. Bij de beschreven proef was rietsuiker het uitgangsmateriaal voor de slijmvorming; daar hierbij inversie plaats heeft zijn glukose en laevulose waarschijnlijk de bouwstoffen voor het slijm; dat deze suikers geassimileerd worden werd reeds boven opgegeven en dat glukose ook voor de beschreven proef kan dienen, hebben wij afzonderlijk vastgesteld. De andere suikers zijn uit dit oogpunt nog niet voldoende onderzocht, maar het schijnt, dat het meerendeel ervan hetzelfde resultaat geeft en het is waarschijnlijk, dat hierbij slechts één of twee soorten van endoenzymen, dat is van celwandgenen betrokken zijn. Het vraagstuk is blijkbaar van groote theoretische beteekenis en verdient nader onderzocht te worden.

De wandstoffen, welke daarbij ontstaan, moeten een groote waterantrekkende kracht hebben, want alleen daardoor moet het gewel-

dige volume van het slijm verklaard worden. Met jodium kleurt dit slijm zich niet en het wordt door diastase niet aangetast. Daar het echter, zooals wij zagen voor *B. polymyxa* zelf als reservevoedsel kan dienen, kan deze soort blijkbaar dus een enzym afscheiden, waardoor het slijm wordt opgelost. Of dit enzym wellicht de voor deze bakterie zoo karakteristieke pectinase is, is nog onzeker maar niet onwaarschijnlijk. Daar het slijm ongetwijfeld tot de cellulose-achtige stoffen behoort, en met recht „cellulan" kan genoemd worden, rijst als van zelf de vraag of de pectose van de middellamel der weefsels der hoogere planten ook niet een modificatie van de cellulose zal blijken te zijn. Dit achten wij veel waarschijnlijker dan de gangbare opvatting, volgens welke die lamel het kalkzout van een met arabinezuur isomeerzuur zou wezen. Op de overeenkomst van de pectinase met de seminase der Papilionaceënzaden, werd boven reeds gewezen; cellulose wordt door deze enzymen niet aangetast.

SAMENVATTING.

Bij een niet al te beperkte opvatting van het soortbegrip kunnen *Clostridium polymyxa, Granulobacter polymyxa, Bacillus macerans* en *B. asterosporus* tot één soort, *Bacillus polymyxa*, worden gebracht.

Het is de eenige tot nu toe bekende aërobe sporenvormer, die in neutrale suikerhoudende mediën gisting veroorzaakt en daardoor bewijst ook temporair anaëroob te kunnen leven.

De hoofdprodukten der gisting zijn koolzuur en alkohol. Bij het aërobe leven ontstaat een weinig aceton, blijkbaar door oxydatie van suiker.

Anaërobe ophooping is mogelijk in meelpap bij 30° C. na kort opkoken. Aërobe ophooping geschiedt in verdund moutextrakt of bouillon met 2 à 5 $^0/_0$ suiker, na verhitting ep 85° à 90° C. of kort opkoken met veel tuingrond en kultuur bij 15° C., waardoor *B. mesentericus* is uitgesloten, omdat het groeiminimum daarvan bij omstreeks 20° C. ligt.

De algemeene verspreiding in vergane plantendeelen en het voorkomen in de schors van plantenwortels en de schors van de papilionaceënknolletjes berusten op de voortbrenging van pectinase, welke de middellamel der tot weefsels verbonden cellen oplost.

B. polymyxa brengt uit suiker veel slijm voort, dat als celwandstof moet opgevat worden. Zonder koolhydraten of polyalkoholen schijnt de ontwikkeling niet mogelijk, daarom is de groei op bouillonagar zeer beperkt.

Het slijm kan als reservevoedsel dienst doen.

Laboratorium voor Mikrobiologie der Technische Hoogeschool te Delft.

Natuurkunde. — J. J. VAN LAAR: *„Iets over mengwarmten van normale en associeerende vloeistoffen".*

(Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en F. A. H. SCHREINEMAKERS).

1. Naar aanleiding eener studie van den Heer J. R. KATZ in de laatst verschenen aflevering dezer Verslagen (N°. 5 en 6, p. 333—336) wenschte ik eenige opmerkingen te maken over de mengwarmten van vloeistoffen, ook in verband met de daarbij optredende grootheid $a/_{v^2}$ (of $a/_{b^2}$).

Door verschillende auteurs, o.a. VAN DER WAALS en mijzelf, zijn destijds benaderingen gebezigd, welke oogenschijnlijk geoorloofd waren, doch welke het — vooral bij normale componenten soms zeer geringe — warmte-effect zelfs niet bij benadering deden te voorschijn treden. Hier deed zich nl. het geval voor, dat de verwaarloosde grootheden ($(v-b)^2$ tegen v^2, p tegen $a/_{v^2}$) in de uitkomst een term van *geringere* orde van kleinheid zouden geven dan die welke uit het niet-verwaarloosde gedeelte ontstaat. Terwijl de laatstbedoelde term van de orde $(b_2\sqrt{a_1}-b_1\sqrt{a_2})^2$ blijkt te zijn, zoo is die van het verwaarloosde stuk — gevende een term met $(p+a/_{v^2})\,\Delta v$ — door Δv van de orde $b_2\sqrt{a_1}-b_1\sqrt{a_2}$; derhalve zal, bij gering verschil der kritische drukken van de componenten, het verwaarloosde gedeelte een veel grootere waarde hebben dan het niet-verwaarloosde!

En bovendien: Terwijl het eerste stuk — betrekking hebbende op de verandering der potentieele energie buiten de contractie om — altijd *positief* zal wezen, zoo is het tweede (verwaarloosde) stuk — met de *voluumcontractie* Δv in verband staande — bijna altijd *negatief*. Bij „quasi-ideale" mengsels van twee vloeistoffen (dat zijn vloeistoffen, waarvan de kritische drukken ongeveer gelijk zijn) zal het effect dus bijna altijd *negatief* zijn (d. w. z. er komt warmte *vrij*) en niet positief, zooals de vroegere theoretische afleiding aangaf. Bij vloeistoffen, waarvan de kritische drukken niet meer nagenoeg gelijk zijn, ja soms aanmerkelijk verschillen, zal het geheel van omstandigheden (onderlinge verhouding der a's en b's, de grootte der mengverhouding x) afhangen of het resultaat positief dan wel negatief zal uitvallen.

Bij geassocieerde componenten, waar Δv veel grooter kan worden dan bij mengsels van normale componenten (meestal zijn dan de kritische drukken ook veel meer uiteenloopend) zullen de bovengenoemde verhoudingen nog sterker geäccentueerd zijn, en de negatieve term met $(p + {}^{a}/_{v^2})\Delta v$ nog sterker domineeren.

Reeds BAKHUIS ROOZEBOOM maakte mij destijds — nu ongeveer 20 jaar geleden — op het falen der benaderingsuitdrukking opmerkzaam, maar wij schreven dit toen aan andere oorzaken toe[1]), meenende dat — vooral bij quasi-ideale mengsels — de mogelijke volum-contractie wel geheel verwaarloosbaar zou zijn. Eerst door een desbetreffende schriftelijke vraag van mijn vriend Prof. KREMANN in Graz kwam ik er in 1912 toe de volkomen nauwkeurige berekening der grootheid Δv uit te voeren[2]).

In het volgende zij het mij derhalve vergund de exacte theorie te geven, vooreerst van mengsels van normale componenten. Ook hier blijkt de geheel nauwkeurige afleiding volstrekt niet moeilijker of langer te zijn dan de benaderde, en is het resultaat bijna even eenvoudig. Het is er mede als destijds met de exacte afleiding der vergelijkingen van de spinodale en plooipuntslijn[3]). Daar zijn zelfs de volkomen nauwkeurige uitkomsten eenvoudiger dan de vroegere benaderde uitdrukkingen.

2. Mengwarmte van normale componenten.

Uit de bekende uitdrukking voor de totale energie:

$$e = e' + kT - \frac{a}{v} + pv,$$

waarin de energiekonstante $e' = n_1 e'_1 + n_2 e'_2$ is, en de warmtecapaciteit bij konstant (oneindig groot) volume $k = n_1 k_1 + n_2 k_2$. Voor de zuivere componenten heeft men dus:

$$\left.\begin{aligned} e_1{}^0 &= e'_1 + k_1 T - \frac{a_1}{v_1{}^0} pv_1{}^0 \\ e_2{}^0 &= e'_2 + k_2 T - \frac{a_2}{v_2{}^0} pv_2{}^0 \end{aligned}\right\}.$$

[1]) Onnauwkeurigheid der v. d. WAALS'sche toestandsvergelijking; niet-geldigheid der BERTHELOT'sche aanname $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$, enz. Maar sindsdien ben ik meer dan ooit overtuigd geworden van de absolute geldigheid (bij vloeistoffen) der genoemde vergelijking en der B'sche aanname. Natuurlijk hebben a en b dan *andere* waarden dan in den gastoestand, maar dit doet hier natuurlijk niets ter zake.

[2]) Later in zijn mooie — helaas te weinig bekende — boek: „Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische etc." (Sammlung (HERZ) chemischer Vorträge, Bd. 23, Stuttgart, Enke, 1916) verkort opgenomen (zie p. 170—171).

[3]) Deze Verslagen van Maart en Mei 1905, p. 685 en 14.

Voor de *integrale* mengwarmte van n_1 gr. mol. van den eenen en n_2 gr. mol. van den anderen component vindt men dan terstond uit

$$w = e - (n_1 e_1^0 + n_2 e_2^0)$$

de uitdrukking

$$w = -\left(\frac{a}{v} - n_1\frac{a_1}{v_1^0} - n_2\frac{a_2}{v_2^0}\right) + p\,(v - n_1 v_1^0 - n_2 v_2^0) \quad . \quad . \quad (a)$$

Nu is

$$\frac{a}{v} = \frac{a}{v_0} + \left(\frac{a}{v} - \frac{a}{v_0}\right) = \frac{a}{v_0} - \frac{a}{vv_0}\Delta v,$$

wanneer $v_0 = n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0$, en $v - v_0 = \Delta v$ geschreven wordt. Verder is $a = (n_1\sqrt{a_1} + n_2\sqrt{a_2})^2$, en hieruit volgt:

$$\frac{a}{v_0} = \left(n_1\frac{a_1}{v_1^0} + n_2\frac{a_2}{v_2^0}\right) - n_1 n_2 \frac{(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2})^2}{v_0 v_1^0 v_2^0}.$$

Derhalve wordt

$$w = n_1 n_2 \frac{(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2})^2}{v_0 v_1^0 v_2^0} + \left(p + \frac{a}{vv_0}\right)\Delta v \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Opmerkingen. a. Vroeger[1]) werd o.a. geschreven:

$$\frac{a}{v} = \frac{a}{v} + \left(\frac{a}{v^2}(v-b) + p\,(v-b) - (n_1 + n_2)\,RT\right),$$

vanwege de toestandsvergelijking. Dit geeft dan:

$$\frac{a}{v} = \frac{a}{v^2}(2v-b) + p\,(v-b) - (n_1+n_2)\,RT = \frac{a}{b}\left(1 - \left(\frac{v-b}{v}\right)^2\right) +$$
$$+ p\,(v-b) - (n_1 + n_2)\,RT,$$

en wordt derhalve

$$e = e' + \left(k + (n_1 + n_2)\,R\right)T - \frac{a}{b}\left(1 - \frac{(v-b)^2}{v^2}\right) + pb,$$

waarvoor dan $e = e' + k'T - {}^a/_b$ werd geschreven — met een schijnbaar volkomen veroorloofde verwaarloozing. Daardoor werd dan

$$w = n_1 n_2 \frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b\,b_1\,b_2}.$$

Men ziet dat de zeer essentieele term $\frac{a}{vv_0}\Delta v$ ontbreekt.

b. Wij zouden het ook zoo hebben kunnen inrichten, dat geschreven wordt:

$$\frac{a}{v} = n_1\frac{a_1}{v_1} + n_2\frac{a_2}{v_2} - n_1 n_2 \frac{(v_2\sqrt{a_1} - v_1\sqrt{a_2})^2}{v\,v_1\,v_2},$$

[1]) Zie o. a. Zeitschr. f. physik. Ch. **63**, p. 219 (1908).

waarin $v_1 = \frac{\partial v}{\partial n_1}$ en $v_2 = \frac{\partial v}{\partial n_2}$. Immers volgens een eigenschap der homogene functies van den eersten graad ten opzichte van n_1 en n_2 is $v = n_1 v_1 + n_2 v_2$. Maar dan wordt verder volgens (a):

$$w = n_1 n_2 \frac{(v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2}{v\, v_1\, v_2} + n_1 \left(\frac{a_1}{v_1^0} - \frac{a_1}{v_1}\right) + n_2 \left(\frac{a_2}{v_2^0} - \frac{a_2}{v_2}\right) +$$
$$+ p\,(n_1 (v_1 - v_1^0) + n_2 (v_2 - v_2^0)),$$

of ook

$$w = n_1 n_2 \frac{(v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2}{v\, v_1\, v_2} + \left(p + \frac{a_1}{v_1\, v_1^0}\right) n_1\, \Delta v_1 + \left(p + \frac{a_2}{v_2\, v_2^0}\right) n_2 \Delta v_2, \quad (1^a)$$

welke uitdrukking ons dadelijk nuttig zal blijken te zijn.

Hier is dus $v_1 - v_1^0 = \Delta v_1$ en $v_2 - v_2^0 = \Delta v_2$, en is blijkbaar $\Delta v = v - v_0 = (n_1 v_1 + n_2 v_2) - (n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0) = n_1 \Delta v_1 + n_2 \Delta v_2$.

Voor de *differentieele* mengwarmten $w_1 = \frac{\partial \omega}{\partial n_1}$ en $\omega_2 = \frac{\partial \omega}{\partial n_2}$ hebben wij nu uit (1^a)[1]:

$$w_1 = n_2 \frac{(v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2}{v_1 v_2} \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1}{v}\right) + \left(p + \frac{a_1}{v_1 v_1^0}\right) \Delta v_1,$$

of daar $\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1}{v}\right) = \frac{v - n_1 v_1}{v^2} = \frac{n_2 v_2}{v^2}$ is:

---

[1]) Bij deze differentiaties zijn vele stukken niet in aanmerking genomen. Immers v_1 en v_2 zijn in het algemeen nog functies van n_1 en n_2. Maar aangezien de verwaarloosde stukken bij w_1 en w_2 altijd kunnen worden voorgesteld door $z_1 = \frac{\partial z}{\partial n_1}$ en $z_2 = \frac{\partial z}{\partial n_2}$, waarin z evenals w een homogene functie van den 1sten graad ten opzichte van n_1 en n_2 zal wezen, zoo zal — $n_1 w_1 + n_2 w_2$ volgens (2) reeds $= w$ zijnde — noodzakelijk $n_1 z_1 + n_2 z_2 = o$ moeten zijn. Nu is ook $n_1 z_1 + n_2 z_2 = z$, derhalve is z identiek $= o$, en dus ook z_1 en z_2.

Het zou trouwens weinig moeite kosten het verdwijnen van de niet in aanmerking genomen stukken z_1 en z_2 direct aan te toonen. Wat z_1 betreft, zoo zal men na uitwerking stuiten op

$$\frac{1}{v}\left(n_1 \frac{a_1}{v_1} + n_2 \frac{a_2}{v_2}\right)\left(n_1 \frac{\partial v_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial v_2}{\partial n_1}\right),$$

waarin de laatste factor tengevolge van $\frac{\partial v_2}{\partial n_1} = \frac{\partial v_1}{\partial n_2}$ zal verdwijnen, aangezien v_1 een homogene functie van den 0en graad is t.o. der molecuulgetallen n_1 en n_2.

$$w_1 = n_2^2 \frac{(v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2}{v^2 v_1} + \left(p + \frac{a_1}{v_1 v_1^0}\right) \Delta v_1$$

Evenzoo $\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad$ . . . (2)

$$w_2 = n_1^2 \frac{(v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2}{v^2 v_2} + \left(p + \frac{a_2}{v_2 v_2^0}\right) \Delta v_2$$

Bij vloeistoffen kan natuurlijk p altijd tegenover den zooveel grooteren moleculairdruk $a/_{v^2}$ worden weggelaten.

Wij herinneren er nog even aan, dat de vroegere — onnauwkeurige — uitdrukkingen waren:

$$w_1 = n_2^2 \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b^2 b_1} \quad ; \quad w_2 = n_1^2 \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b^2 b_2}.$$

3. Voluumcontractie bij normale componenten.

Wij moeten thans een uitdrukking trachten te vinden voor Δv, en daarna ook voor Δv_1 en Δv_2, ten einde in (1) en (2) te kunnen substitueeren, en te kunnen oordeelen over de orde van grootte der verschillende stukken. Daar

$$\Delta v = v - v_0 = v - (n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0)$$

is, zoo heeft men ook:

$$\Delta v = b - (n_1 b_1 + n_2 b_2) + (v - b) - n_1 (v_1^0 - b_1) - n_2 (v_2^0 - b_2).$$

Nu is $b = n_1 b_1 + n_2 b_2$, dus blijft, na toepassing der toestandsvergelijking:

$$\Delta v = \frac{(n_1 + n_2) RT}{p + a/_{v^2}} - \frac{n_1 RT}{p + a_1/_{v_1^{0\,2}}} - \frac{n_2 RT}{p + a_2/_{v_2^{0\,2}}},$$

d. w. z. met verwaarloozing van p:

$$\Delta v = RT \left[(n_1 + n_2) \frac{v^2}{a} - n_1 \frac{v_1^{0\,2}}{a_1} - n_2 \frac{v_2^{0\,2}}{a_2} \right],$$

of

$$\Delta v = \frac{RT}{a\, a_1\, a_2} \left[(n_1 + n_2)(n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0)^2 a_1 a_2 - n_1 v_1^{0\,2} a\, a_2 - n_2 v_2^{0\,2} a a_1 \right] +$$

$$+ \frac{RT}{a} (n_1 + n_2) \left(2 \Delta v (n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0) + (\Delta v)^2 \right),$$

aangezien $v = (n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0) + \Delta v$ is. Daardoor wordt met $a = (n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2})^2$:

$$\Delta v - \frac{(n_1 + n_2) RT}{a} \left(2 \Delta v (v - \Delta v) + (\Delta v)^2 \right) =$$

$$= \frac{RT}{a\, a_1 a_2} \left[(n_1 + n_2)(n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0)^2 a_1 a_2 - (n_1 v_1^{0\,2} a_2 + n_2 v_2^{0\,2} a_1)(n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2})^2 \right],$$

hetgeen na uitwerking geeft, met verwaarloozing van Δv tegenover $2v$, en $n_1 + n_2 = 1$ bij RT:

$$\Delta v\left(1 - \frac{2\,RT}{a/v}\right) =$$

$$= \frac{RT}{a\,a_1 a_2} n_1 n_2 \left[\left\{ n_1 v_1^{0^2} + 2\,(n_1 + n_2)\, v_1^0 v_2^0 + n_2 v_2^{0^2} \right\} a_1 a_2 - \right.$$

$$\left. - \left\{ n_1 v_2^{0^2} a_1^2 + 2\,(n_1 v_1^{0^2} a_2 + n_2 v_2^{0^2} a_1) \sqrt{a_1 a_2} + n_2 v_1^{0^2} a_2^2 \right\} \right]$$

$$= \frac{RT}{a\,a_1 a_2} n_1 n_2 \left[n_1 \left\{ v_1^0 a_2 \sqrt{a_1} \left((v_1^0 + 2 v_2^0) \sqrt{a_1} - 2 v_1^0 \sqrt{a_2} \right) - v_2^{0^2} a_1^2 \right\} + \right.$$

$$\left. + n_2 \left\{ v_2^0 a_1 \sqrt{a_2} \left((v_2^0 + 2 v_1^0) \sqrt{a_2} - 2 v_2^0 \sqrt{a_1} \right) - v_2^{0^2} a_2^2 \right\} \right]$$

$$= \frac{RT}{a\,a_1 a_2} n_1 n_2 \left[n_1 \left\{ 2 v_1^0 a_2 \sqrt{a_1} (v_2^0 \sqrt{a_1} - v_1^0 \sqrt{a_2}) + a_1 (v_1^{0^2} a_2 - v_2^{0^2} a_1) \right\} + \right.$$

$$\left. + n_2 \left\{ 2 v_2^0 a_1 \sqrt{a_2} (v_1^0 \sqrt{a_2} - v_2^0 \sqrt{a_1}) + a_2 (v_2^{0^2} a_1 - v_1^{0^2} a_2) \right\} \right]$$

$$= \frac{RT}{a\,a_1 a_2} n_1 n_2 (v_1^0 \sqrt{a_2} - v_2^0 \sqrt{a_1}) \left[n_1 \left\{ (v_1^0 \sqrt{a_2} + v_2^0 \sqrt{a_1}) a_1 - 2 v_1^0 a_2 \sqrt{a_1} \right\} + \right.$$

$$\left. + n_2 \left\{ - (v_1^0 \sqrt{a_2} + v_2^0 \sqrt{a_1})\, a_2 + 2 v_2^0 a_1 \sqrt{a_2} \right\} \right].$$

Voor den vorm tusschen [ ] kan men nu verder schrijven:

$$n_1 a_1 (v_1^0 \sqrt{a_2} + v_2^0 \sqrt{a_1}) - n_2 a_2 (v_1^0 \sqrt{a_2} + v_2^0 \sqrt{a_1}) - 2 n_1 v_1^0 a_2 \sqrt{a_1} + 2 n_2 v_2^0 a_1 \sqrt{a_2}$$

$$= - n_1 a_1 (v_1^0 \sqrt{a_2} - v_2^0 \sqrt{a_1}) - n_2 a_2 (v_1^0 \sqrt{a_2} - v_2^0 \sqrt{a_1}) +$$

$$+ 2\, a_1 \sqrt{a_2}\, (n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0) - 2\, a_2 \sqrt{a_1}\, (n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0),$$

zoodat wij eindelijk verkrijgen:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta v\left(1 - \dfrac{2RT}{a/v}\right) = \dfrac{RT}{a\,a_1 a_2} n_1 n_2 \,(v_1^0 \sqrt{a_2} - v_2^0 \sqrt{a_1}) \Big[\\ \underline{\Big[2\, v_0 \,(\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2}) \sqrt{a_1 a_2} - (n_1 a_1 + n_2 a_2)(v_1^0 \sqrt{a_2} - v_2^0 \sqrt{a_1}) \Big]} \end{array} \right\} . \quad (3)$$

Men ziet aan deze nagenoeg geheel exacte uitkomst (alleen p is verwaarloosd, en in het 1e lid Δv tegenover $2v$), dat Δv van de orde $\delta = v_1^0 \sqrt{a_1} - v_2^0 \sqrt{a_1}$ zal zijn, zoodat w uit twee stukken bestaat, waarvan het eerste van de orde δ^2 is (zie vergel. (1)), het tweede van de orde δ. Zijn nu de kritische drukken weinig verschillend,

dan is d zeer klein, en zal van de geringe mengwarmte w zeker het tweede (vroeger verwaarloosde) stuk overwegen.

In geval de *kritische drukken weinig verschillen*, kan de uitdrukking (3) belangrijk vereenvoudigd worden. Immers dan kan binnen [ ] $v_1^0 \sqrt{a_2} - v_2^0 \sqrt{a_1} = 0$ worden gesteld, en blijft er:

$$\Delta v \left(1 - \frac{2\,RT}{a/v}\right) = \frac{2\,RT}{a/v_0}\, n_1\, n_2 \left(1 - \frac{v_2^0 \sqrt{a_1}}{v_1^0 \sqrt{a_2}}\right) \frac{v_1^0 \sqrt{a_2}\,(\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2})}{\sqrt{a_1\, a_2}}.$$

Maar aangezien alsdan $\sqrt{a_2} = \frac{v_2^0}{v_1^0} \sqrt{a_1}$ is, zoo is $\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2} = \frac{v_1^0 - v_2^0}{v_1^0} \sqrt{a_1}$, en derhalve:

$$\Delta v \left(1 - \frac{2\,RT}{a/v}\right) = \frac{2\,RT}{a/v_0}\, n_1\, n_2 \left(1 - \sqrt{\frac{p_{k_1}}{p_{k_2}}}\right) (v_1^0 - v_2^0) \quad . \quad (3^a)$$

Daar bij gewone stoffen in vloeibaren toestand (beneden het kookpunt) $a/v \smile 7RT_k$ is, en in het tweede lid $v_0 = v$ kan gezet worden, zoo vinden wij, met $T/T_k = m$:

$$\Delta v = \frac{2/_7\, m}{1 - 2/_7\, m}\, n_1 n_2 \left(1 - \sqrt{\frac{p_{k_1}}{p_{k_2}}}\right) (v_1^0 - v_2^0). \quad . \quad (3)^b$$

Is bv. $m = 1/_2$, dan heeft men met $n_1 = 1 - x$, $n_2 = x$ voor Δv de waarde $1/_6\, x(1-x)(1 - \sqrt{\ })(v_1^0 - v_2^0)$, zoodat de *maximale* contractie (bij $x = 1/_2$) $= 1/_{24}(1 - \sqrt{\ })(v_1^0 - v_2^0)$ wordt — derhalve zeer gering, en van de orde $1 - \sqrt{\ }$.

Wat het *teeken* van Δv betreft, zoo kan opgemerkt worden, dat aan bv. $v_1^0 > v_2^0$ beantwoordt $b_1 > b_2$, bv. $b_1 = \theta b_2$. Dan is a_1 benaderd $= \theta^2 a_2$, zoodat $a_1/b_1 = \theta\, a_2/b_2$ wordt of $T_{k_1} > T_{k_2}$. Maar dit brengt mede, dat alsdan meestal p_{k_1} iets grooter dan p_{k_2} is, waardoor $1 - \sqrt{\ }$ negatief wordt. En omgekeerd, wanneer $v_1^0 < v_2^0$ mocht wezen. De grootheid Δv zal dus meest altijd *negatief* uitvallen, m. a. w. er zal volum*contractie* intreden.

Wat de differentieele volumveranderingen $\Delta v_1 = v_1 - v_1^0 = \frac{\partial(\Delta v)}{\partial n_1}$ en $\Delta v_2 = v_2 - v_2^0 = \frac{\partial(\Delta v)}{\partial n_2}$ aangaat, zoo volgt blijkbaar uit de benaderde uitdrukking (3a), wanneer wij a/v in den correctieterm van het 1[e] lid als konstant beschouwen:

$$\Delta v_1 \left(1 - \frac{2RT}{a/v}\right) = 2\,RT\, n_2\, (1 - \sqrt{\ })\, (v_1^0 - v_2^0) \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1\, v_0}{a}\right).$$

Nu werd bij benadering $v_1^0 \sqrt{a_2} = v_2^0 \sqrt{a_1}$ genomen, zoodat

$\sqrt{a_1} = \frac{v_1^0}{v_2^0}\sqrt{a_2}$ is, en $\sqrt{a} = n_1\sqrt{a_1} + n_2\sqrt{a_2} = \sqrt{a_2}\left(n_1\frac{v_1^0}{v_2^0} + n_2\right) =$ $= \frac{v_0}{v_2^0}\sqrt{a_2}$. Daardoor wordt $\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1 v_0}{a}\right) = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1 v_0}{a_2}\frac{v_2^{0\,2}}{v_0^2}\right) =$ $= \frac{v_2^{0\,2}}{a_2}\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1}{v_0}\right)$, waarin $\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1}{v_0}\right) = \frac{v_0 - n_1 v_1^0}{v_0^2} = \frac{n_2 v_2^0}{v_0^2}$ is. Wij hebben derhalve $\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1 v_0}{a}\right) = n_2\frac{v_2^{0\,2}}{v_0^2}\frac{v_2^0}{a_2} = n_2\frac{v_2^0}{a}$, en dus met dezelfde benadering als (3a):

En evenzoo:
$$\left.\begin{aligned}\Delta v_1\left(1 - \frac{2RT}{a/v}\right) &= \frac{2RT}{a/v_2^0}\, n_2^2\,(1-\sqrt{\ })\,(v_1^0 - v_2^0)\\ \Delta v_2\left(1 - \frac{2RT}{a/v}\right) &= \frac{2RT}{a/v_1^0}\, n_1^2\,(1-\sqrt{\ })\,(v_1^0 - v_2^0)\end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (4a)$$

Behoorlijk wordt nu ook weer $n_1\Delta v_1 + n_2\Delta v_2 = \Delta v_1$, aangezien $n_1 n_2^2\frac{v_2^0}{a} + n_2 n_1^2\frac{v_1^0}{a} = n_1 n_2\frac{v_0}{a}$ is.

4. Substitutie van (3^b) in (1).

Wij verkrijgen nu voor w, na substitutie van (3^a) in (1), met weglating van den uitwendigen druk p:

$$w = n_1 n_2\frac{(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2})^2}{v_0\, v_1^0\, v_2^0} + \frac{a}{v\, v_0}\frac{{}^2/_7\, m}{1 - {}^2/_7\, m}\, n_1 n_2\frac{v_1^0\sqrt{a_2} - v_2^0\sqrt{a_1}}{v_1^0\sqrt{a_2}}\,(v_1^0 - v_2^0),$$

of

$$w = n_1 n_2\left[\frac{(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2})^2}{v_0\, v_1^0\, v_2^0} - \frac{{}^2/_7\, m}{1 - {}^2/_7\, m}\frac{(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2})\,(v_1^0 - v_2^0)\sqrt{a}}{v\, v_1^0\, v_2^0}\right],$$

wanneer $\sqrt{a_2}$ door $v_2^0/v_0\sqrt{a}$ wordt vervangen. Met $m = {}^1/_2$ en $v = v_0$ gaat dit over in

$$w = \frac{n_1 n_2}{v_0\, v_1^0\, v_2^0}(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2})\left[(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2}) - \frac{1}{6}(v_1^0 - v_2^0)\sqrt{a}\right] . (5^b)$$

De factor ${}^1/_6$ is natuurlijk iets anders, wanneer $m = T/T_c$ niet $= {}^1/_2$ is. Zijn de kritische drukken gelijk, dan is dus de voorfactor $= 0$, en daarmede ook de geheele mengwarmte. Maar verschillen die drukken niet te veel, dan zal toch binnen [ ] de eerste term klein zijn t. o. v. van den tweeden en bij benadering

$$w = -\frac{1}{6}\frac{n_1 n_2}{v_0\, v_1^0\, v_2^0}(v_2^0\sqrt{a_1} - v_1^0\sqrt{a_2})\,(v_1^0 - v_2^0)\sqrt{a} \quad . \; . \quad (5^c)$$

kunnen worden geschreven.

Maar hoe dit alles ook zij, wij zullen toch steeds kunnen schrijven:

$$w = n_1 n_2 \frac{\beta}{v_0\, v_1^0\, v_2^0} \quad ; \quad w_1 = n_2^2 \frac{\beta}{v_0^2\, v_1^0} \quad ; \quad w_2 = n_1^2 \frac{\beta}{v_0^2\, v_2^0},$$

of, daar $v_0 = n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0 = (1-x)\, v_1^0 + x v_2^0 = v_1^0 + x(v_2^0 - v_1^0) =$ $= v_1^0 (1+rx)$, wanneer $\frac{v_2^0 - v_1^0}{v_1^0} = r$ $\left(\text{dus } \frac{v_2^0}{v_1^0} = 1 + r\right)$ wordt gezet, en met $\frac{\beta}{(v_1^0)^3} = a$:

$$w = x(1-x) \frac{a}{(1+rx)(1+r)} \; ; \; w_1 = \frac{x^2 a}{(1+rx)^2} \; ; \; w_2 = \frac{(1-x)^2 a}{(1+rx)^2 (1+r)}, \quad (6)$$

de oude uitdrukkingen, maar waarin thans a een eenigszins andere waarde heeft dan vroeger, en tevens (door m) van de temperatuur afhankelijk zal wezen.

Schrijft men bij benadering voor (1):

$$w = \frac{a}{v\, v_0} \Delta v = \frac{a}{v^2} \Delta v,$$

met weglating van het meestal veel kleinere eerste stuk, dan verkrijgt men dus benaderd:

$$\underline{\frac{w}{\Delta v} = \frac{a}{v^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Zijn nu de kritische drukken van verschillende stoffen inderdaad niet te veel uiteenloopend, dan loopen ook de waarden van $a/_{v^2}$ bij mengsels van verschillende stoffenparen niet veel uiteen, en zullen wij dus voor het quotient $\frac{w}{\Delta v}$ waarden vinden van ten minste dezelfde grootte-orde; iets waartoe ook de Heer KATZ in zijn laatste stuk (l.c.) [1]) op proefondervindelijke wijze is gekomen — ten minste wat voluumcontractie en imbibitiewarmte van amorphe en kristallijne opzwelbare stoffen betreft. Dat de verhoudingen daar geheel analoog zijn aan die van vloeibare mengsels, komt daarvandaan,

[1]) De kurven van Fig. 1 en 2 zijn geen hyperbolen, maar *scheeve parabolen*, aangezien volgens (6) $w = \frac{x(1-x)}{1+rx} \frac{a}{1+r}$ is. Ware $r = o$ $(v_2^0 = v_1^0)$, dan zou de kromme der integrale mengwarmte (d. w. z. $1-x$ gr. mol. van $I + x$ gr. mol. van II) een zuivere parabool zijn. Is echter v_2^0 niet $= v_1^0$, dan zal de top van den parabool, zooals gemakkelijk is na te gaan, iets naar de zijde van den component met het kleinste moleculairvolume verlegd zijn. Men vindt n.l. uit $\partial w/\partial x = 0$ $x = 1 : (1 + \sqrt{1+r})$, wat $x = 1/2$ geeft voor $r = o$, maar $x < 1/2$ voor $r > 0$. $(v_2^0 > v_1^0)$.

dat wanneer een der componenten van het mengsel *vast* is, deze eerst tot den vloeibaren toestand gebracht moet worden gedacht, waardoor bij w eenvoudig de zuivere smeltwarmte van dien component wordt gevoegd. Maar is Δv overwegend, dan zou ook *deze* warmte t.o.v. het tweede stuk kunnen worden weggelaten.

In elk geval zal men natuurlijk nooit precies $^a/_{v^2}$ voor $^w/_{\Delta v}$ vinden, omdat het weggelaten gedeelte toch nooit geheel verwaarloosd kan worden. Daardoor zullen dan ook de waarden van $^w/_{\Delta v}$, zelfs bij nagenoeg gelijke waarden van $^a/_{v^2}$, iets uiteenloopen, wat dan ook door KATZ is gevonden.

De waarden van $^a/_{v^2}$ in onze bovenstaande formules hebben altijd uitsluitend betrekking op het *vloeibare mengsel*, zelfs bij *vaste* componenten, want zooals wij boven reeds opmerkten: die vaste component moet eerst vloeibaar worden gedacht, zoodat men ten slotte altijd met *vloeibare* mengsels te doen heeft.

Nu men door onze boven afgeleide formules de *absolute* waarden van w en Δv kent, waarnaar de Heer KATZ reikhalzend heeft uitgezien, is het probleem duidelijker geworden. Ook wanneer de componenten geassocieerd mochten zijn, blijft alles in den grond hetzelfde, zooals ik nog even in een slotverhandeling zal aantoonen. Alleen zal dan — tengevolge der groote voluumverandering bij dissociatie der dubbelmoleculen — de overwegende invloed van Δv nog sterker naar voren komen.

En wat ten slotte de „belangrijke tot nu toe onontdekte principes van de wetmatigheid der moleculair-attractie" betreffen — zoo geloof ik dat ook dit probleem reeds lang is opgelost [1]. Ook daarover nog nader in de slotverhandeling.

Tavel sur Clarens (Suisse), September 1922.

[1] Zie mijne stukken in deze Verslagen van 25 Febr. 1916 en volgende afl.; in het J. de Ch. physique **14**, p. 1 e.v. (1916); in het Z. f. anorg. und allg. Chemie **104**, p. 57—156 (1918); in het Ch. Weekbl. van 1918 (p. 1124); in de Akad. Versl. van 10 Febr. 1919 en het J. de Ch. ph. **16**, 411 (1919), welke den Heer KATZ wellicht zijn ontgaan.

Wiskunde. — W. VAN DER WOUDE: „*Over den lichtweg in de algemeene relativiteitstheorie*".

(Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en J. C. KLUYVER).

In de theorie van EINSTEIN wordt de baan van een lichtstraal gevonden door den eisch te stellen, dat zij in de vierdimensionale tijdruimte een geodetische nullijn is [1]). Als wij derhalve 't lijnelement dezer tijdruimte voorstellen door

$$ds^2 = \sum_{i,k} g_{ik}\, dx_i\, dx_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

dan voldoet de lichtweg zoowel aan de vergelijkingen van de geodetische lijn als aan die van de nullijn

$$ds = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Voorzoover ons bekend is, is tot dusver niet gewezen op 't eigenaardig verband, dat tusschen deze differentiaalvergelijkingen bestaat. Dit kan, zooals wij zullen bewijzen, aldus uitgedrukt worden: *een geodetische lijn, die met een nullijn één element, d. w. z. een punt met de raaklijn in dat punt, gemeen heeft, is geheel een nullijn.*

Om dit aan te toonen zullen wij eerst de vergelijkingen van de geodetische lijn in een anderen dan den gewonen vorm brengen (§ 1), daar 't wegens (2) niet wenschelijk is, s als onafhankelijk-veranderlijke aan te nemen. Met 't oog op een toepassing, die wij later maken, nemen wij een der coördinaten van de tijdruimte als onafhankelijk-veranderlijke aan.

Aan 't slot wijzen wij nog op de (voor de hand liggende) physische beteekenis der bewezen stelling.

§ 1. Wordt 't lijnelement voorgesteld door

$$ds^2 = \sum_{i,k} g_{ik}\, dx_i\, dx_k\,,$$

dan luiden de vergelijkingen van de geodetische lijn

$$\frac{d^2 x_\nu}{ds^2} + \sum_{\lambda,\mu} \left\{ \begin{matrix} \lambda\mu \\ \nu \end{matrix} \right\} \frac{dx_\lambda}{ds}\frac{dx_\mu}{ds} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

[1]) Hieruit volgt voor 't statisch veld (g_{ik} onafhankelijk van den tijdcoördinaat x_0 en $g_{0l} = 0$, voor $l \neq 0$) 't principe van FERMAT voor den minimum lichttijd in de driemensionale ruimte.

Het CHRISTOFFEL-symbool $\left\{ {\lambda\,\mu \atop \nu} \right\}$ heeft hierin de beteekenis:

$$\left\{ {\lambda\,\mu \atop \nu} \right\} = \sum_{\tau} g^{\nu\tau} \left[{\lambda\,\mu \atop \tau} \right],$$

waarin $g^{\nu\tau}$ de algebraïsche minor is van $g_{\nu\tau}$ in den g-determinant, gedeeld door dien determinant, terwijl

$$\left[{\lambda\,\mu \atop \nu} \right] = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{\lambda\nu}}{\partial x_{\mu}} + \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_{\mu}} - \frac{\partial g_{\lambda\mu}}{\partial x_{\nu}} \right)$$

Als onafhankelijk-veranderlijke kiezen wij een der coördinaten b.v. x_0.

Dan is

$$\frac{dx_\nu}{ds} \times \frac{ds}{dx_0} = \frac{dx_\nu}{dx_0} \;\; ; \;\; \frac{d^2 x_\nu}{ds^2}\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2 + \frac{dx_\nu}{ds}\frac{d^2 s}{dx_0{}^2} = \frac{d_2 x_\nu}{dx_0{}^2} \; ; \quad . \; . \quad (4)$$

in 't bijzonder is voor $x_\nu = x_0$

$$\frac{d^2 x_0}{ds^2}\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2 = -\frac{dx_0}{ds}\frac{d^2 s}{dx_0{}^2}. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4')$$

Vermenigvuldigen wij dus van de vergelijkingen

$$\frac{d^2 x_\nu}{ds^2} + \sum_{\lambda,\mu} \left\{ {\lambda\,\mu \atop \nu} \right\} \frac{dx_\lambda}{ds}\frac{dx_\mu}{ds} = 0$$

$$\frac{d^2 x_0}{ds^2} + \sum_{\lambda\,\mu} \left\{ {\lambda\,\mu \atop 0} \right\} \frac{dx_\lambda}{ds}\frac{dx_\mu}{ds} = 0$$

de eerste met $\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2$, de tweede met $\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2 \frac{dx_\nu}{dx_0}$, dan vinden wij na aftrekking met behulp van (4) en (4′)

$$\underline{\frac{d^2 x_\nu}{dx_0{}^2} + \sum_{\lambda,\mu} \left[\left\{ {\lambda\,\mu \atop \nu} \right\} - \left\{ {\lambda\,\mu \atop 0} \right\} \frac{dx_\nu}{dx_0} \right] \frac{dx_\lambda}{dx_0}\frac{dx_\mu}{dx_0} = 0}. \quad . \; . \; . \quad (5)$$

Dit zijn de vergelijkingen der geodetische lijn, die wij op 't oog hadden. Als vergelijking van de geodetische lijn van een tweedimensionale ruimte (een oppervlak in de gewone beteekenis) geven zij

$$\frac{d^2 v}{du^2} - \left\{ {2\,2 \atop 1} \right\} \left(\frac{dv}{du}\right)^3 + \left(\left\{ {2\,2 \atop 2} \right\} - 2 \left\{ {1\,2 \atop 1} \right\} \right) \left(\frac{dv}{du}\right)^2 +$$

$$+ \left(2 \left\{ {1\,2 \atop 1} \right\} - \left\{ {1\,1 \atop 1} \right\} \right) \frac{dv}{du} + \left\{ {1\,1 \atop 2} \right\} = 0,$$

een bekende vorm, die dikwijls als uitgangspunt van de bespreking der eigenschappen van deze lijn genomen wordt.

§ 2. Wij vermenigvuldigen nu (5) met $g_{\nu\rho} \frac{dx_\rho}{dx_0}$ en sommeeren over ν en ϱ; de aldus verkregen vergelijking

$$\sum_{\nu,\rho} g_{\nu\rho} \left(\frac{d^2 x_\nu}{dx_0{}^2} + \sum_{\lambda,\mu,\nu,\rho} g_{\nu\rho} \left[\begin{Bmatrix} \lambda\ \mu \\ \nu \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} \lambda\ \mu \\ 0 \end{Bmatrix} \frac{dx_\nu}{dx_0} \right] \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \frac{dx_\rho}{dx_0} = 0 \quad . \quad (6)$$

herleiden wij tot een anderen vorm.

Beschouwen wij den eersten term:

$$\sum_{\nu,\rho} g_{\nu\rho} \frac{d^2 x_\nu}{dx_0{}^2} \frac{dx_\rho}{dx_0};$$

daar $g_{\nu\rho} = g_{\rho\nu}$ kunnen wij dezen ook schrijven

$$\frac{1}{2} \sum_{\nu,\rho} g_{\nu\rho} \left(\frac{d^2 x_\nu}{dx_0{}^2} \frac{dx_\rho}{dx_0} + \frac{d^2 x_\rho}{dx_0} \frac{dx_\nu}{dx_0} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\nu,\rho} g_{\nu\rho} \frac{d}{dx_0} \left(\frac{dx_\nu}{dx_0} \frac{dx_\rho}{dx_0} \right).$$

In den tweeden term

$$\sum_{\lambda,\mu,\nu,\rho}' g_{\nu\rho} \begin{Bmatrix} \lambda\ \mu \\ \nu \end{Bmatrix} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \frac{dx_\rho}{dx_0}$$

vervangen wij $\begin{Bmatrix} \lambda\ \mu \\ \nu \end{Bmatrix}$ door hare uitdrukking in de vierkante symbolen en passen dan een voor de hand liggende herleiding toe.

$$\sum_{\lambda,\mu,\nu,\rho,\tau} g_{\nu\rho}\, g^{\nu\tau} \begin{bmatrix} \lambda\ \mu \\ \tau \end{bmatrix} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \frac{dx_\rho}{dx_0} = \sum_{\lambda,\mu,\tau} \left(\begin{bmatrix} \lambda\ \mu \\ \tau \end{bmatrix} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \sum_{\nu,\rho} g^{\nu\tau}\, g_{\nu\rho} \frac{dx_\rho}{dx_0} \right) =$$

$$= \sum_{\lambda,\mu,\tau} \begin{bmatrix} \lambda\ \mu \\ \tau \end{bmatrix} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \frac{dx_\tau}{dx_0},$$

daar

$$\sum_{\nu} g^{\nu\tau}\, g_{\nu\rho} \begin{cases} 1 \text{ (voor } \varrho = \tau) \\ 0 \text{ (voor } \varrho \neq \tau) \end{cases}.$$

Wegens de beteekenis der symbolen [ ] kunnen wij de nu gevonden uitdrukking nog vervangen door

$$\frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu,\tau} \frac{\partial g_{\lambda\mu}}{\partial x_\tau} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \frac{dx_\tau}{dx_0} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \frac{dg_{\lambda\mu}}{dx_0}.$$

De eerste beide termen uit (6) kunnen wij dus samenvatten tot:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dx_0} \sum_{\lambda,\mu} g_{\lambda\mu} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx_0} \left(\frac{ds}{dx_0} \right)^2.$$

Den derden term

$$\sum_{\lambda,\mu,\nu,\rho} g_{\nu\rho} \begin{Bmatrix} \lambda\ \mu \\ \nu \end{Bmatrix} \frac{dx_\nu}{dx_0} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} \frac{dx_\rho}{dx_0}$$

schrijven wij

$$\sum_{\lambda,\rho}\left(g_{\nu\rho}\frac{dx_\nu}{dx_0}\frac{dx_\rho}{dx_0}\sum_{\lambda,\mu}\begin{Bmatrix}\lambda & \mu\\ & 0\end{Bmatrix}\frac{dx_\lambda}{dx_0}\frac{dx_\mu}{dx_0}\right)=\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2\sum_{\lambda,\mu}\begin{Bmatrix}\lambda & \mu\\ & 0\end{Bmatrix}\frac{dx_\lambda}{dx_0}\frac{dx_\mu}{dx_0},$$

zoodat (6) overgaat in

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dx_0}\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2+\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2\sum_{\lambda,\mu}\begin{Bmatrix}\lambda & \mu\\ & 0\end{Bmatrix}\frac{dx_\lambda}{dx_0}\frac{dx_\mu}{dx_0}=0 \quad . \; . \; . \; . \quad (7)$$

§ 3. Laten wij nu in de tijdruimte een lijn bepalen door

$$x_i=\varphi_i\,(x_0),$$

waarbij wij van de aangenomen functies φ eischen

1° dat de aldus bepaalde lijn voldoet aan de vergelijkingen der geodetische lijn;

2° dat in een bepaald punt A

$$\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2_A\equiv\sum_{i,k}\left(g_{ik}\frac{dx_i}{dx_0}\frac{dx_k}{dx_0}\right)_A=0.$$

Natuurlijk wordt nog verondersteld, dat de coördinaten x_i hier bepaald zijn als eenwaardige en doorloopende functies van x_0, terwijl g_{ik} en hare afgeleiden eveneens eenwaardige en doorloopende functies der coördinaten zijn, ten minste binnen 't beschouwde gebied.

Wij hebben dus gezorgd, dat de door (8) bepaalde lijn geodetisch is en in A een nulelement bezit. Daar zij geodetisch is, wordt in elk harer punten ook voldaan aan (7); daar elke x_i een functie is van x_0 kunnen wij dus besluiten, dat

$$\frac{d}{dx_0}\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2-\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2\Phi\,(x_0)=0,$$

waarin Φ een eenwaardige doorloopende functie is van x_0.

Derhalve is langs elke geodetische lijn

$$\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2_P=\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2_A e^{\int_{a_0}^{p_0}\Phi\,(x_0)\,dx_0}\;; \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

onder a_0 en p_0 worden de waarden verstaan, die x_0 in 't beginpunt A en een willekeurig punt P der lijn aanneemt.

Wij hebben echter nog de aanname gedaan, dat de door ons beschouwde geodetische lijn in A een nulelement heeft. Hier is dus

$$\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2_A=0.$$

Uit (8) volgt nu echter, dat langs deze lijn steeds

$$\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2=0,$$

m. a. w. dat de bedoelde lijn een geodetische nullijn is, 't geen wij wilden bewijzen.

§ 4. Laat nu x_0 de tijdcoördinaat zijn. In de driedimensionale ruimte is in een punt A een willekeurige richting bepaald door aan $\frac{dx_l}{dx_0}$ $(l = 1, 2, 3)$ bepaalde *verhoudingen* te geven. Nemen wij omgekeerd deze verhoudingen als gegeven aan, dan kunnen wij nog aan $\frac{dx_l}{dx_0}$ zulke *waarden* geven, dat voldaan is aan den eisch:

$$\left(\frac{ds}{dx_0}\right)^2 = \sum_{\lambda\mu} g_{\lambda\mu} \frac{dx_\lambda}{dx_0} \frac{dx_\mu}{dx_0} = 0 \qquad (\lambda, \mu = 0, 1, 2, 3).$$

De door ons bewezen stelling heeft dus de beteekenis:

In de driedimensionale ruimte gaat op elk oogenblik door elk punt in elke richting een lichtstraal.

Scheikunde. — H. J. BACKER: *„De dissociatieconstanten van sulfonazijnzuur en α-sulfonpropionzuur".*

(Aangeboden door de Heeren P. VAN ROMBURGH en H. R. KRUYT).

De α-sulfoncarbonzuren zijn tweebasische zuren met een sterke en een zwakke zuurfunctie.

Dientengevolge behooren de vrije verbindingen tot de sterke zuren, terwijl de zure zouten zich gedragen als zwakke zuren.

In de tabel is het moleculair geleidingsvermogen van sulfonazijnzuur en α-sulfonpropionzuur vermeld.

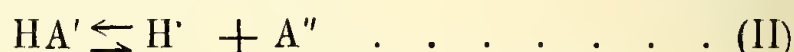
Indien men de waarde bij oneindige verdunning μ_∞, op grond van het aantal atomen per molecuul[1]), voor het sulfonazijnzuur stelt op 376 en voor het sulfonpropionzuur op 373, dan vindt men als gemiddelde der dissociatieconstante, voor de concentraties $^1/_{32}$ en $^1/_{64}$ Grammolecuul per Liter, bij het sulfonazijnzuur 0.58 en bij het sulfonpropionzuur 0.57.

Een groote nauwkeurigheid kan aan deze getallen niet worden toegekend, daar de onzekerheid in de bepaling van μ_∞ bij deze sterke zuren veel invloed heeft op de grootte van de constanten. Onwaarschijnlijk zijn de waarden echter niet, want WEGSCHEIDER[2]), die de geldigheid van de verdunningswet van OSTWALD voor sulfonzuren heeft bepleit, berekende voor benzolsulfonzuur, p-toluolsulfonzuur en β-naphtalinesulfonzuur de constanten 0.21, 0.214 en 0.267, en voor het met de bovenstaande zuren verwante m-sulfonbenzoëzuur de constante 0.4.

In de oplossingen der zure natriumzouten van de sulfoncarbonzuren zullen hoofdzakelijk de volgende ionenevenwichten bestaan:

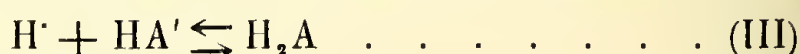


$$NaHA \rightleftarrows Na^{\cdot} + HA' \quad \text{. . . . . (I)}$$



$$HA' \rightleftarrows H^{\cdot} + A'' \quad \text{. . . . . (II)}$$

Bovendien kunnen moleculen van het vrije zuur ontstaan:



$$H^{\cdot} + HA' \rightleftarrows H_2A \quad \text{. . . . . (III)}$$

Het geleidingsvermogen der zure natriumzouten wordt dus veroorzaakt door de ionen $Na^{\cdot}$, HA', $H^{\cdot}$, A''.

---

[1]) OSTWALD-LUTHER, Hand- u. Hilfsbuch **1922**, 482.

[2]) WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Ch. **23**, 340, 341 (1902); **30**, 440 (1909).

Moleculair geleidingsvermogen bij 25° C. in reciproque Ohms[1]).

V (aantal liters per G. mol.)	16	32	64	128	256	512	1024
Sulfonazijnzuur $C_2H_4O_5S$	348.9	357.9	366.3	373.3	380.1	388.8	403.4
Mononatrium-sulfonacetaat $C_2H_3O_5SNa$	88.4	98.4	110.1	123.9	141.0	163.2	191.4
Dinatrium-sulfonacetaat $C_2H_2O_5SNa_2$	162.5	180.0	194.0	206.0	215.2	223.0	228.8
Sulfonpropionzuur $C_3H_6O_5S$	345.5	355.5	362.8	369.0	373.3	379.4	387.4
Mononatrium-sulfonpropionaat $C_3H_5O_5SNa$	82.6	91.4	101.1	112.5	126.3	146.0	169.0
Dinatriumsulfonpropionaat $C_3H_4O_5SNa_2$	154.8	169.3	182.0	192.6	201.0	208.0	213.2
Propionanilide-α-sulfonzuur $C_9H_{11}O_4SN$	337.2	348.1	355.7	360.8	364.0	365.1	365.2
Natrium-propionanilide-α-sulfonaat $C_9H_{10}O_4SNNa$	63.0	66.6	69.6	71.4	73.3	74.9	76.3

Wil men zich een oordeel vormen over de dissociatieconstante k_2 van reactie II, dan moet men derhalve de geleiding van het zure zout verminderen met de bijdragen der ionen $Na^{\cdot}$ en HA'.

De geleidbaarheid der HA-ionen $\lambda_{HA'}$ is, wegens het aantal atomen, te schatten voor het sulfonazijnzuur op 36 en voor het sulfonpropionzuur op 33.

Verder dient men te kennen α, den dissociatiegraad van reactie I. Daar deze niet direct te bepalen is, kan men gebruik maken van den door Bredig [2]) gevonden regel, dat de dissociatiegraad der natriumzouten van verschillende éénbasische zuren ongeveer even snel bij verdunning der oplossing stijgt.

Het is derhalve geoorloofd, de gezochte dissociatiegraden gelijk te

[1]) De geleidbaarheid van het water ($1.5—2.0 \times 10^{-6}$) is uitsluitend afgetrokken bij de neutrale zouten.

[2]) Bredig, Z. f. phys. Ch. **13**, 191 (1894).

stellen aan de waarden, die het natriumzout van een analoog gebouwd zuur bij dezelfde verdunning toont. Aangezien de eigenschappen der zure zouten van de α-sulfoncarbonzuren wijzen op de structuur $CHR(CO_2H)SO_3Na$, zal men dus het natriumzout van een sulfonzuur ter vergelijking kunnen kiezen.

Ten einde nu den dissociatiegraad te kunnen bepalen van het natriumzout van een éénbasisch sulfonzuur, dat verwant is met de thans onderzochte zuren, werd het anilide van het sulfonpropionzuur bereid [1]).

Het geleidingsvermogen, in de tabel vermeld, toont dat dit propionanilide-α-sulfonzuur een sterk zuur is, waaruit met zekerheid volgt, dat de sulfonzuurgroep vrij is en dat de carboxylgroep is geamideerd: $CH_3 . CH(CONHC_6H_5) . SO_3H$.

Wanneer μ_∞ wordt gesteld op 368, een waarde die volgt uit het geleidingsvermogen van het natriumzout en eveneens uit het aantal atomen, dan vindt men als gemiddelde dissociatieconstante voor de verdunningen 64, 128 en 256, $k = 0,39$.

Voor het natriumzout berekent men uit het geleidingsvermogen bij de verdunningen 256, 512 en 1024, door extrapolatie volgens Bredig, $\mu_\infty = 79,0$.

Hieruit volgt voor de ionisatiegraad α bij de verdunningen v:

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\alpha =$	0,797	0,843	0,881	0,904	0,928	0,948	0,966

Deze waarden zijn ook aangenomen voor α_2, den graad der dissociatie van NaHA volgens reactie I.

Het geleidingsvermogen van het zure zout μ_{NaHA}, verminderd met $\alpha_1(\lambda_{Na^\cdot} + \lambda_{HA'})$, zal nu bij eerste benadering geven de geleiding die door de ionen $H^\cdot$ en A'' wordt teweeggebracht.

Om tot een waarde voor k_2 te komen, moet men nog kennen de geleiding, die de ionen $H^\cdot$ en A'' zouden geven bij volledige ionisatie volgens reactie II.

Het aequivalent-geleidingsvermogen der neutrale natriumzouten, verminderd met $\lambda_{Na^\cdot}$, geeft $\lambda_{A''}$. Voor het sulfonazijnzuur werd aldus gevonden 72 en voor het sulfonpropionzuur 65.

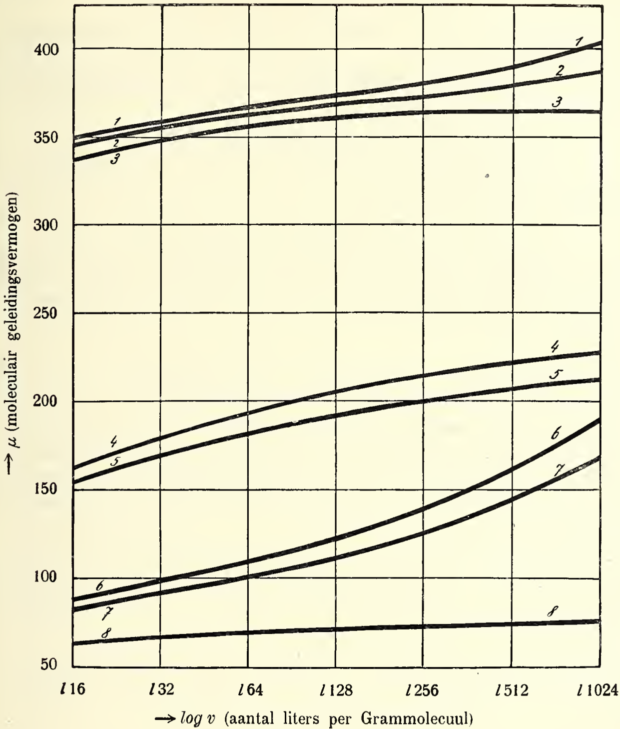
Het geleidingsvermogen der ionen $H^\cdot$ en A'' bij oneindige verdunning wordt dan uitgedrukt door $\lambda_H + 2\lambda_{A''}$.

Dit bedrag, op de waargenomen geleiding $\mu_{NaHA} - \alpha_1(\lambda_{Na^\cdot} + \lambda_{HA'})$

---

[1]) Recueil d. tr. ch. **40**, 585 (1921).

gedeeld, geeft bij eerste benadering de waarde van α_2, den dissociatiegraad van reactie II.



Moleculair geleidingsvermogen.

1. Sulfonazijnzuur
2. Sulfonpropionzuur
3. Propionanilide-α-sulfonzuur
4. Dinatriumsulfonacetaat
5. Dinatriumsulfonpropionaat
6. Mononatriumsulfonacetaat
7. Mononatriumsulfonpropionaat
8. Propionanilide-α-sulfonzuur natrium.

Thans kan men een correctie aanbrengen wegens de omstandigheid, dat de concentratie der HA′ ionen geringer is dan met reactie I overeenstemt, doordat deze ionen verder worden gesplitst volgens reactie II.

Men krijgt dan een verbeterde waarde voor α_2 en kan hieruit k_2 berekenen.

Op deze wijze vindt men voor k_2 van het sulfonazijnzuur bij verschillende verdunningen:

v =	16	32	64	128	256	512	1024
k_2 =	11.3	10.1	9.2	8.6	8.0	7.6	7.3 $\times 10^{-5}$

en voor het sulfonpropionzuur:

v =	16	32	64	128	256	512	1024
k_2 =	7.8	7.0	6.3	5.8	5.3	5.2	4.8 $\times 10^{-5}$

De gemiddelde waarde van de tweede dissociatieconstante wordt dus voor het sulfonazijnzuur 8.9×10^{-5} en voor het sulfonpropionzuur 6.0×10^{-5}.

Bij deze beschouwingen is geen rekening gehouden met de vereeniging der ionen $H^{\cdot}$ en HA′ volgens reactie III.

Een correctie hiervoor, die het bedrag der tweede dissociatieconstante iets zou verhoogen, heeft echter bij deze sterk gedissocieerde zuren geen zin, daar de onzekerheid in de waarden der geleidbaarheid van de verschillende ionensoorten een grooteren invloed heeft.

De heeren Dr. O. Ringer en Drs. D. W. Dijkstra hebben bij een deel der metingen hunne medewerking verleend.

Een uitvoeriger mededeeling zal verschijnen in het Recueil d. trav. chim.

Groningen, 8 Sept. 1922. *Organisch chemisch lab. der Univ.*

Histologie. — J. Boeke: *„Regeneratie van sensibele eindlichaampjes na doorsnijding van den zenuw".*

Bij het zich regenereeren van de motorische eindplaten der dwarsgestreepte spieren kan men nagaan, dat niet alleen de zenuwvezelen weer uitgroeien en zich tot het vormen van nieuwe eindplaten met de spiervezelen verbinden, doch dat daarbij alle omgevende weefselelementen, zoowel het bindweefsel als de spiervezelen, de zenuwscheeden en de ascylinders der zenuwen zelve, een rol spelen, medewerken aan het regeneratieproces en medehelpen het goed gevolg daarvan te verzekeren.

Bij de sensibele zenuweindigingen is dit over het algemeen moeilijker na te gaan, omdat de vorm dezer eindigingen veel meer variabel is dan die der motorische eindplaten, veel meer verschillende soorten naast elkaar in dezelfde omgeving voorkomen, en de verhouding van de zenuwvezelen tot de omgevende cellen bij de gevoelseindigingen over het algemeen moeilijker vast te stellen is dan bij de motorische eindplaten.

In de washuid van den eendensnavel vindt men nu twee soorten van gevoelseindlichaampjes, die van Grandry en Herbst, die door hun eenvoudigen, scherp omlijnden bouw zich voor een dergelijk onderzoek leenen.

Onderzocht werd de regeneratie na doorsnijding van den zenuw. De operatie werd door de dieren goed doorstaan en de wond genas in korten tijd per priman (onder 24 gevallen slechts één lichte ettering), zonder dat de dieren er den geringsten last van hadden.

Na 4—5 dagen waren de doorgesneden zenuwen geheel gedegenereerd, van de ascylinder was niets overgebleven dan enkele zich door de methode Bielschowsky bruinzwart kleurende korreltjes. Na enkele dagen verdwenen ook deze.

Een verandering van de tastcellen van Grandry of de kolfcellen van Herbst, zooals Gasiorowski die jaren geleden na doorsnijding van den zenuw aantrof, bestaande in een schrompeling van de cellen en blazig en rimpelig worden van de kernen, kon ik niet vinden. In overeenstemming met hetgeen de zoolplaten van de motorische eindigingen te zien gaven, werd het protoplasma wat meer grofkorrelig, gezwollen, terwijl men den indruk kreeg, alsof in de kolf

van de lichaampjes van Herbst meer kernen voorhanden waren dan bij de normale huid. Ook de kapselcellen van de lichaampjes van Grandry schenen iets in aantal toe te nemen.

De zenuwvezelen volgen bij de regeneratie de oude, tot Büngner'sche banden gemetamorphoseerde, zenuwbanen en groeien weer in de oorspronkelijke lichaampjes in. Daarbij schijnen echter ook nieuwe lichaampjes, speciaal lichaampjes van Grandry, gevormd te worden, waarbij dan, in overeenstemming met hetgeen door Heringa van hun ontwikkeling werd vastgesteld, scheedecellen (lemnoblasten) zich vergrooten en tot tastcellen worden.

Zoodra de zenuwvezelen de tastcellen van Grandry bereikt hebben, vertakken zij zich, groeien in windingen, altijd ingesloten in het protoplasma der kapselcellen, er omheen en dringen eindelijk tusschen de tastcellen in. Zoodra zij tusschen de tastcellen zijn ingedrongen wijken de neurofibrillen uiteen, ontstaan netvormige verbreedingen en deze breiden zich langzamerhand verder tusschen de tastcellen uit, eerst als een ijl netwerk, daarna meer dicht. Zoo wordt dus langzamerhand het geheele gebied tusschen de beide tastcellen weer door een netvormig uitgebreide neurofibrillaire zenuwplaat ingenomen. Hierbij kan men twee eigenaardigheden waarnemen. In de eerste plaats, dat in den aanvang der regeneratie de zenuwvezelen in allerlei bochten en vertakkingen om de tastcellen heenloopen, doch dat in het verder verloop van het proces (na 2 à 3 maanden) dit minder sterk wordt, zoodat langzamerhand de normale toestand zich weer herstelt, op dezelfde wijze als dit bij de motorische eindplaten kon worden vastgesteld; in de tweede plaats, dat noch de zenuwvezelen zelve, noch hun eindvertakking en eindverbreeding, ooit vrij, „naakt", verloopen, doch altijd in het protoplasma van de geleidecellen en kapselcellen opgesloten blijven, en dat, zoodra zij in het bereik van de tastcellen zijn aangekomen, er om hen heen ontstaat een eigenaardig netwerk, dat in volkomen uitbreiding ook in de normale lichaampjes van Grandry kon worden aangetoond, en dat hier bij de regeneratie zich het eerst vertoont om de einduitbreidingen (eindnetjes en eindknoppen) van de zenuwvezels, en zich dan langzamerhand blijkt uit te breiden over het geheele vlak van de platte tastcellen. Dit geheele regeneratieproces is in 2 à 3 maanden afgeloopen.

Ook bij de lichaampjes van Herbst volgen de ingroeiende zenuwvezels de oude banen. Bij het indringen in de kolf vertoont zich ook hier het verschijnsel, dat de zenuwvezel niet alleen rechtlijnig in het protoplasma van de syncytiaal met elkaar samenhangende kolfcellen verder groeit, doch dat zij zich gaat vertakken en in

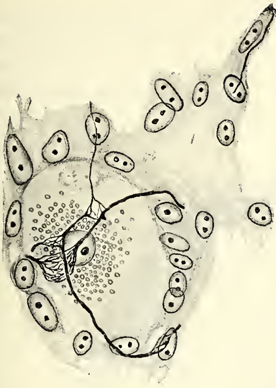


Fig. 1. Lichaampje van GRANDRY 36 dagen na de zenuwdoorsnijding. Begin van de oppervlakte-vergrooting in het neurofibrillaire apparaat van de om de tastcellen groeiende zenuwdraden. Dwarsdoorsnede.

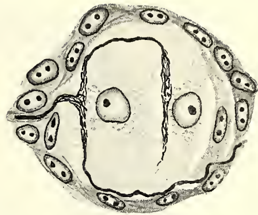


Fig. 2. Lichaampje van GRANDRY 42 dagen na de doorsnijding van den zenuw. Totaal herstel, dubbele omgroeiïng van de tastcellen. Lengtedoorsnede.

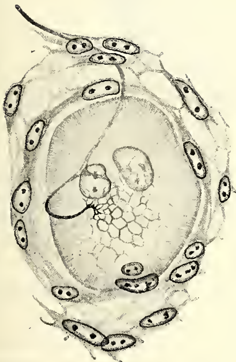


Fig. 3.



Fig. 4.

Lichaampje van GRANDRY, 42 dagen na de doorsnijding van den zenuw, dwarsdoorsnede van hetzelfde eindlichaampje, bij verschillende instelling geteekend. Splitsing van de ingroeiende zenuwdraad, ingroeiïng tusschen de tastcellen, vorming van een protoplasmatisch netwerk (receptive substance, periterminaal netwerk) om de eindknopjes van het neurofibrillaire zenuwapparaat.

verschillende windingen door dat protoplasma heengroeit, zoodat een veel samengestelder geheel zich vormt dan de oorspronkelijke zenuwvezel der normale lichaampjes van Herbst dit te zien gaf. Ook hier schijnt dit evenwel langzaam zich te herstellen, zoodat langzamerhand de normale verhoudingen weer tot stand komen. Of nieuwe lichaampjes

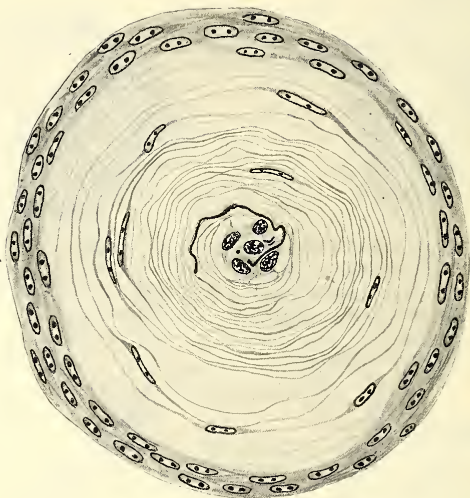


Fig. 5.
Dwarsdoorsnede van een lichaampje van Herbst, met een zenuwdraad, die niet alleen in 't protoplasma van de kolfcellen zich vertakt, doch vandaar uit in de bindweefsellamellen om de centrale kolf binnendringt en daarin verder groeit. 42 dagen na de doorsnijding van den zenuw.

van Herbst zich in den loop van het regeneratieproces vormen, heb ik niet met zekerheid kunnen vaststellen.

Om de binnenkolf heen liggen bij de lichaampjes van Herbst een groot aantal bindweefsellamellen, door vloeistofruimten van elkaar gescheiden, gerangschikt. Door middel van celuitloopers staan deze celvliezen met elkaar in verbinding en vormen zij een geheel.

Bij de regeneratie kan men nu herhaalde malen zien, dat de zenuwdraad, die in den binnenkolf van een lichaampje van Herbst is ingedrongen en zich in het protoplasma van den kolf vertakt, niet in zijn geheel hierin besloten blijft, doch dat eenige van de

eindvertakkingen buiten de kolf treden en in het weefsel van de bindweefsellamellen binnendringen. Juist hier is dan met volkomen zekerheid te zien, dat deze zenuwvezels niet in de open ruimten tusschen de bindweefselvliezen indringen, doch dat zij steeds liggen en blijven liggen in de lamellen, door een protoplasmamantel omgeven. Deze mantel kan hier niet anders dan van bindweefselachtigen aard zijn, en zoo is deze waarneming dus in volkomen overeenstemming met hetgeen vroeger bij de neuromuskulaire spoelen van de dwarsgestreepte spieren kon worden vastgesteld, waar men ook de ingroeiende regenereerende zenuwdraden zich door het protoplasma van de tot een geleideweefsel ontwikkelde bindweefselcellen van de kapselruimte zag voortbewegen.

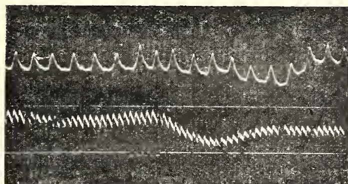
Psychiatrie. — E. D. WIERSMA: „*Overeenkomst tusschen de wettelijkheden van eenige psychologische en physiologische verschijnselen.*"

De bewustzijnsverschijnselen gaan gepaard met materieele veranderingen in de hersenen. De anatomische zoowel als de psychische verschijnselen vertoonen een onafgebroken continuïteit. De beide groepen van verschijnselen loopen parallel. Eene verandering in de eene groep zal met verandering in de andere gepaard gaan. Wij kunnen dus de bewustzijnsverschijnselen van den psychologischen en van den physiologischen kant bekijken en men zal in beide gevallen tot hetzelfde resultaat komen, omdat de veranderingen op beider gebied alleen in vorm maar niet in wezen van elkaar verschillen. Het geheugen, waaronder verstaan wordt het bewaren en reproduceeren van vroegere waarnemingen, heeft men eenerzijds physiologisch, anderzijdsch psychologisch opgevat. Eerst ARISTOTELES en later HERING [1]) hebben het opgevat als een algemeene functie van de georganiseerde materie. SEMON, die over de Mneme een voortreffelijke monographie heeft geschreven, heeft gemeend, dat de gebruikelijke terminologie niet algemeen genoeg was, omdat zij te veel betrekking had op bewustzijnsverschijnselen. Hij voert daarom andere namen in en spreekt van engrammen, waaronder de organische veranderingen, die door een prikkel worden veroorzaakt, worden verstaan. Het bewaren van die indrukken, die later weer bewust kunnen worden, is de mneme en de prikkels, die in staat zijn, de werking van den oorspronkelijken prikkel weer op te wekken, heeten ekphorische prikkels. Tusschen de verschillende engrammen ontstaan onder bepaalde omstandigheden vaste verbindingen, die men uitgeslepen banen heeft genoemd. Naast deze anatomische interpretatie kan men de psychologische stellen. Het is ons met zekerheid bekend, dat elke indruk een nawerking in het bewustzijn achterlaat. De proeven over secundaire functie, de psychoanalyse, de symptomen van de hysterie, de hypnose hebben het bestaan van deze nawerkingen met zekerheid vastgesteld. Dat deze nawerkingen langs associatieven weg weer bewust kunnen worden, leert de zelfwaarneming en het experiment. De psychologische opvatting is ons dus onmiddellijk gegeven. Bij de physiologische daarentegen hebben wij nog allerlei organische veranderingen te veronderstellen, want

van het werkelijk bestaan der organische engrammen en der uitgeslepen banen is ons niets bekend. In den grond is deze physiologische interpretatie een psychologische in een min of meer phantastisch physiologisch kleed gehuld.

De gemoedsaandoeningen openbaren zich op twee wijzen. Door de zelfwaarneming weten wij wat een emotie is en uit de uitdrukkingsbewegingen concludeeren wij wat er in het gemoed van anderen omgaat. Het is bekend, dat deze periphere verschijnselen een zoo groote rol spelen, dat sommigen de waarneming daarvan als de emotie zelf beschouwen. Deze theorie van LANGE en JAMES wordt nog door velen aangehangen. Door LEHMANN is op grond van vele argumenten aangetoond, dat de emotie primair, de uitdrukkingsbeweging secundair is. Een dezer gronden is, dat de verandering in de circulatie, ademhaling enz. later komt dan de werkelijke emotie. Het onderzoek waarop deze meening grondt, levert eenig bezwaar op, omdat het dikwijls moeilijk is uit te maken, waar precies de verandering in het plethysmogram of de ademhaling begint. Daarom heb ik dit onderzoek herhaald en tegelijk de psycho-galvanische reactie geregistreerd. Bij vergelijking van plethysmogram en psychogalvanogram blijkt de laatste veel betrouwbaarder, zooals uit onderstaande curven blijkt. Het begin van de reactie is scherp gemarkeerd,

Ademhaling
Galvanogram
Plethysmogram



terwijl men bij het plethysmogram dikwijls in twijfel verkeert bij welken polsslag precies de reactie begint. Ook onderstaand tabelletje wijst duidelijk aan, dat de reactietijden van het psychogalvanogram korter duren en veel constanter zijn.

Deze physiologische reactietijden, waarvan ik hier slechts enkele mededeel, zijn belangrijk langer dan de psychologische reactietijden op pijnprikkels, die dadelijk met den gevoelsprikkel optreden.

Hoewel dus de emotie, het psychische dus, als het primaire moet worden opgevat, is het toch wel zeker, dat de uitdrukkingsbewegingen grooten invloed op aard en grootte van de aandoening uitoefenen. Heftige aandoeningen worden door sterke uitdrukkingsbe-

Physiologische reactietijden op pijngewaarwordingen in $^1/_{100}$ sec.

Galvanogram	Plethysmogram
220	335
230	360
210	280
210	350

wegingen in kracht verminderd. Het uithuilen en uitschreeuwen lenigt de smart, hysterische affecttoestanden, die met schreien en gillen gepaard gaan, duren niet lang, de raptus melancholicus is spoedig uitgewoed. Wij hebben hier te doen met een remmingsproces van twee gelijktijdige bewustzijnsinhouden. De waarneming van de heftige uitdrukkingsbeweging remt de emotie. Daarop berust ook het gebruik van primitieve volken om door lichaamsverwondingen groote smart te verdrijven. Niet alleen onwillekeurige uitdrukkingsbewegingen remmen de emotie, maar dit geschiedt ook door willekeurige. Een droevige stemming is dikwijls in intensiteit te verminderen door willekeurig houding en gelaatsuitdrukking aan te nemen, die passen bij een opgewekte stemming.

Wij hebben dus nu gezien, dat willekeurige en onwillekeurige wilsuitingen op gelijke wijze invloed uitoefenen op de aandoeningen en wij stellen nu de vraag, hoe is omgekeerd de invloed van de aandoeningen op de wilsuitingen?

Aandoeningen oefenen een grooten invloed uit op andere bewustzijnsinhouden. Zij werken in hooge mate remmend, omdat de aandacht krampachtig daarop gericht is. Het geregeld denken wordt onmogelijk. Ook willekeurige bewegingen worden geremd. Het werk vlot niet meer, alles gaat langzamer en in pathologische gevallen, zooals bij melancholie, kan ten slotte een volkomen verslapping optreden. Maar dit geldt weer niet alleen voor de willekeurige bewegingen, maar ook de nietbewuste efferente impulsen ondergaan den zelfden invloed. CANNON [1]) toonde aan, dat bij katten in emotioneelen toestand het voedsel langer in de maag bleef, dan bij katten in normalen toestand. Bij den mensch komen soortgelijke remmingsprocessen voor. Een melancholicus scheidt minder speeksel en tranen af. Dit is experimenteel gemakkelijk vast te stellen.

Verder is er ook een duidelijke vermindering bij den mensch in

[1]) CANNON · Bodily Changes in Pain, Hunger, Fear and Rage. 1918.

de motiliteit van maag en darm aan te toonen. Wanneer men 0.1 J. K. in nuchtere maag volgens voorschrift van SAHLI [1]) toedient, dan is onder normale omstandigheden na 15 min. Jodium in de urine en in het speeksel. Volgens SAHLI wordt J. K. in de maag niet of zeer laat geresorbeerd, zoodat bij een vertraagde motiliteit van .de maag de J-reactie in urine en speeksel later dan normaal zal optreden. Dit onderzoek werd verricht bij eenige melancholici en eenige normale personen.

Jodiumreactie in de urine				Jodiumreactie in speeksel			
Melancholie		Normaal		Melancholie		Normaal	
A	105 min.	K	15 min.	A	— min.	K	15 min.
B	105 „	L	15 „	B	165 „	L	45 „
C	90 „	M	15 „	C	90 „	M	15 „
D	60 „	N	15 „	D	— „	N	15 „
E	75 „	O	15 „	E	90 „	O	15 „
F	75 „			F	45 „		
G	45 „			G	90 „		
H	60 „			H	60 „		
I	45 „			I	45 „		

Uit de tabel blijkt duidelijk de vertraging van de reactie in urine en speeksel bij melancholie. Het is mogelijk, dat deze vertraging niet alleen op rekening van de maagfunctie mag worden gesteld, maar dat er tevens een minder vlugge resorptie in de darm en remming in de uitscheiding der nieren en der speekselklieren heeft plaats gehad.

Met zekerheid kan de vertraging der maag- en darmbeweging worden aangetoond door Röntgenfoto's.

's Morgens in nuchtere maag werd 150 gr. bariumsulfaat in 500 gr. pap toegediend. Normaal is dan de maag tusschen 4 en 6 uur geheel geledigd. Bij melancholie vond ik na 4 uur nog een zeer groote hoeveelheid, na 10 uur nog een vrij groote en na 24 uur nog duidelijke resten van het bariumsulfaat in de maag. Na 10 uur vasten, heeft deze patient weer voedsel gebruikt, zoodat het op het oogenblik aanwezige bariumsulfaat zich daarmee gemengd

[1]) SAHLI: Klinische Untersuchungsmethoden I, p. 564 u. p. 568.

kan hebben. Daarom is de laatste opgave niet geheel betrouwbaar.

De verminderde bewegelijkheid van den darm blijkt ook duidelijk. Onder normale omstandigheden is alle bariumsulfaat na 10 uur uit den dunnen darm verwijderd. Bij een andere patiente, die daarop werd onderzocht, blijkt duidelijk, dat er dan bij melancholie nog belangrijke hoeveelheden in den dunnen darm aanwezig zijn.

Ook een belangrijk vertraagde bewegelijkheid van den dikken darm kan op deze wijze worden vastgesteld. Bij een pat. bleef het voedsel 4 dagen, bij andere langer dan 5 dagen in den dikken darm aanwezig.

Het is duidelijk, dat ten opzichte van de emoties de bewuste wilsuitingen en de niet bewuste centrifugale impulsen aan dezelfde wettelijkheden onderworpen zijn.

Bij de behandeling van de reflexen is gebleken, dat de onderlinge remming van gelijktijdige bewustzijnsverschijnselen ook geldt voor gelijktijdige onbewuste centrifugale impulsen. De reflex van Babinski wordt door de normale voetzoolreflex verdrongen, de zuig- en loopreflex door andere bewegingen, die later ontstaan, de verlaging van de kniereflex is het gevolg van constant aanwezige centrifugale impulsen, de tonus van de antagonisten vermindert door contractie van de agonisten. Hierdoor wordt bewezen, dat door de gelijktijdigheid van onwillekeurige efferente impulsen een onderlinge remming ontstaat op volmaakt gelijke wijze als door de gelijktijdigheid van bewuste wilsuitingen. Een nauwkeurig samenwerken der spieren wordt daardoor mogelijk.

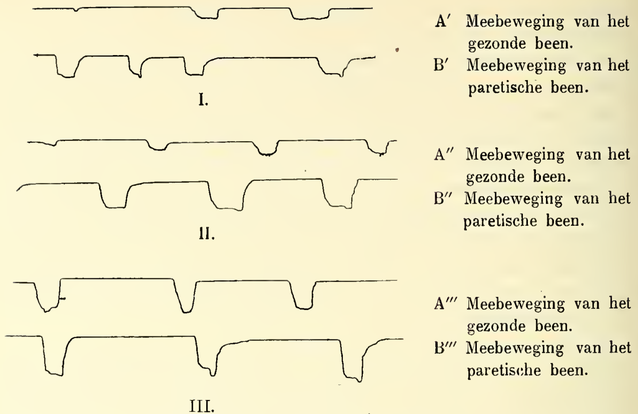
In nauw verband hiermee staan de meebewegingen. Wanneer het kind begint te grijpen bijv. met de rechterhand, dan gaat de linker mee. Op later leeftijd verdwijnen die meebewegingen. Zij worden geremd. Waardoor komt die remming? Onophoudelijk is er een stroom van indrukken van de extremiteiten naar het bewustzijn, waardoor inlichtingen worden gegeven omtrent houding en stand der ledematen. Daardoor zal de meest gemakkelijke houding worden aangenomen en elke niet gewilde beweging worden tegengewerkt. Eerst geschiedt dit willekeurig, later onwillekeurig en reflectorisch. Een gymnast en een schaatsenrijder zullen eerst willekeurig de overtollige bewegingen trachten te belemmeren, later geschiedt dit van zelf. Dat deze gelijktijdige centrifugale reflectorische impulsen de remmende werking uitoefenen, blijkt duidelijk uit de volgende feiten:

Meebewegingen zijn het sterkst in de eerste levensjaren. Met de

ontwikkeling van de standreflexen verminderen geleidelijk de meebewegingen.

Verder keeren meebewegingen terug of worden sterker bij sterk emotioneele toestanden. De daardoor veroorzaakte praeoccupatie zal niet alleen alle centraalbewuste inhouden buiten werking stellen, maar ook de vlak onder den drempel liggende standreflexen zullen daarvan invloed ondergaan, waardoor de veel dieper liggende meebewegingen ongeremd voor den dag zullen komen. Op dezelfde wijze zullen ook bij demente toestanden, als bij dementia paralytica en dementia senilis, waarbij een algemeene daling van den bewustzijnsgraad aanwezig is, de standreflexen eerder worden aangetast dan de meebewegingen. Het is derhalve begrijpelijk, dat ook hier de meebewegingen weer zullen terugkeeren.

Het allerduidelijkst keeren zeker wel de meebewegingen terug bij de pyramidebaanaandoening, omdat dan de geleiding van den centrifugalen impuls, die remmend werkt, ontbreekt. Bij patiënten met cerebrale hemiplegie is dit gemakkelijk aan te toonen, omdat daar de meebeweging van het paretische been direct met die van het gezonde been is te vergelijken. Voor het onderzoek heb ik gebruik gemaakt van de volgende meebeweging. Wanneer men een proefpersoon in rugligging het rechterbeen laat oplichten, dan wordt het linker naar beneden gedrukt. Men kan zich daarvan gemakkelijk overtuigen door bij die beweging de hand onder den linker hiel te leggen. Men voelt dan een duidelijken druk, die toeneemt naarmate de beweging van het rechter been grooter wordt. De meebeweging van het linker been kan men versterken door op de beweging van het rechter been een weerstand uit te oefenen. Het registreeren van de meebeweging geschiedt als volgt. Het linker been wordt in een lus even boven den hiel opgehangen. Deze lus wordt door een koord, dat over een katrol loopt, bevestigd aan een unster. Wanneer het been naar beneden wordt gedrukt, kan men op dien unster nauwkeurig de kracht aflezen, waarmee dit is geschied. Aan het koord is verder een schrijfstift bevestigd, waarmee de beweging direct op een ronddraaiende kymograaf kan worden opgeteekend. Bij de patiënten met cerebrale hemiplegieën blijkt de meebeweging aan den paretischen kant veel grooter te zijn dan aan den gezonden kant. In de onderstaande curven zijn A′, A″, A‴ de meebewegingen van het gezonde been; B′, B″ B‴ die van het paretische been. Bij curve I is de meebeweging geregistreerd zonder dat op de beweging van het andere been een belemmering wordt uitgeoefend. Bij curve II wordt een belemmering van 1700 gram en bij curve III een belemmering van 2900 gr. uitgeoefend.



Ook uit onderstaande tabel blijkt duidelijk, dat de meebeweging aan den gezonden kant steeds minder groot is dan die aan den paretische kant.

Curve I		Curve II		Curve III	
gezonde been	paretische been	gezonde been	paretische been	gezonde been	paretische been
gram	gram	gram	gram	gram	gram
162	767	225	975	1247	1175
490	767	427	873	1302	1201
438	751	592	876	1064	1453

Meebewegingen zijn geassocieerde bewegingen. Zij zijn volkomen op een lijn te stellen met de associaties van de bewustzijnsverschijnselen. Het is bekend, dat de wetten, waaronder deze associaties tot stand komen, teruggebracht zijn tot de gelijktijdigheidsassociaties. Dat dit bij de meebewegingen ook zoo is, is duidelijk. Het kind begint met beide handen naar iets te grijpen, waardoor een gelijktijdigheidsassociatie ontstaat. Wanneer dan later bij het grijpen met

de rechter hand ook de linker meebeweegt, dan is dit een associatie, die op volmaakt dezelfde wijze is tot stand gekomen als bijv. de voorstelling van een persoon bij het noemen van zijn naam.

Associaties kunnen worden bevorderd en belemmerd en ook hierin vertoonen de meebewegingen zoo groote overeenkomst met de associaties, dat wij beide processen als analoog moeten opvatten.

Associaties worden o.a. bevorderd door de meerdere kracht der geassocieerde voorstellingen. Ebbinghaus liet zinlooze lettergrepen van buiten leeren in een bepaalde volgorde. De reproductie in omgekeerde volgorde was daarna niet mogelijk. De verklaring hiervoor werd gegeven door Münsterberg. Bij het opzeggen van het a—b—c zijn a en b eenigen tijd gelijktijdig in het bewustzijn. Bij het hooren van b bestaat nog een zwakke nawerking van a. Daarom zal bij het hooren van a, b eerder gereproduceerd worden, dan omgekeerd bij het hooren van b, a. Bij de meebewegingen komt hetzelfde verschijnsel tot uiting. De meebewegingen, die het krachtigst optreden, blijven het langst. Zij vertoonen een veel grootere resistentie tegenover de remming. Bij sommige menschen blijven enkele meebewegingen bijv. de mondbewegingen bij het knippen gedurende het heele leven bestaan.

Bovendien worden associaties bevorderd door de sterkte van de associeerende voorstelling. Hoe sterker en duidelijker deze voorstelling, hoe grooter de kans is, dat geassocieerde herinneringsbeelden worden gereproduceerd. De ervaring leert bijv., dat gezichts- en gehoorsindrukken eerder en duidelijker associaties opwekken dan de vage reuk- en smaakgewaarwordingen. Ook bij de meebewegingen openbaart zich dit verschijnsel. Bij de boven beschreven proeven blijkt uit de curven, dat, wanneer men de beweging van het eene been bemoeilijkt door belasting, zoodat daardoor de krachtsinspanning grooter wordt, ook de meebewegingen van het andere been toenemen.

In curve II zijn door de belasting zoowel van het paretische been als van het gezonde been de meebewegingen aan beide kanten belangrijk grooter geworden. Wanneer zooals in curve III de belasting zeer groot wordt, dan zijn de eischen, die aan het paretische been worden gesteld zoo groot, dat de daardoor opgewekte meebeweging van het gezonde been niet belangrijk meer verschilt van de meebeweging van het paretische been. Ook blijkt uit curve I en II dat bij herhaalde beweging van het paretische been de meebewegingen van het gezonde been grooter worden. Dit moet daaraan worden toegeschreven, dat er een vermoeidheid in het paretische

been optreedt, waardoor de daaraan gestelde eischen vergroot zijn. De associaties der bewustzijnsverschijnselen kunnen ook belemmerd worden en ook daarin vertoonen de meebewegingen analoge verschijnselen. Het is bekend, dat de associatie der bewustzijnsverschijnselen belemmerd wordt door gelijktijdige andere bewustzijnsinhouden en dat de mate van die belemmering o.a. afhangt van hunne gelijksoortigheid. De reproductie van gezichtsvoorstellingen worden door andere gezichtsindrukken sterker belemmerd, dan door gehoorsindrukken bijv. Wanneer men zich een situatie visueel wil voorstellen, sluit men de oogen. Een vreemde taal wordt moeilijker gesproken dan gelezen, omdat het woord in eigen taal vele associaties opwekt, die belemmerend werken, terwijl het woord in de vreemde taal weinige of geen andere associaties vormt dan die met het woord in eigen taal. Evenzoo gaat het met de meebewegingen. De impulsen daartoe worden reeds teruggedrongen door de gelijktijdig daarmee aanwezige efferente impulsen der standreflexen. De analogie met de geremde gezichtsassociaties door andere gezichtsindrukken en het geremde spreken in een vreemde taal, door de vele associaties valt dadelijk in het oog.

De zoogenaamde middellijke associaties bestaan daarin, dat soms herinneringsbeelden bewust worden, die in geen verband schijnen te staan met de associeerende voorstelling. Bij nader onderzoek blijkt dan, dat de geassocieerde voorstelling zich niet direct aan de associeerende voorstelling heeft aangesloten, maar aan een onbewust gebleven herinneringsbeeld. Zonder dit herinneringsbeeld zou de associatie niet tot stand zijn gekomen. De onbegrijpelijke invallen bij normalen, bij hystericae, bij dementia praecox berusten dikwijls op deze tusschengeschakelde voorstellingen, die op het oogenblik van de associatie niet bekend zijn. Dikwijls gelukt het ze later weer op te diepen door zich sterk op de associatie te concentreeren of soms ook door andere hulpmiddelen, als associatieproeven, hypnose enz. Ook bij de physiologische processen komen verschijnselen voor, die in vele opzichten hiermee overeenstemmen. Bij vele nierziekten ontstaat harthypertrophie. De eigenlijke samenhang is nog niet volkomen opgehelderd. De harthypertrophie ontstaat waarschijnlijk tengevolge van bloedsdrukverhooging, die volgens sommigen weer afhankelijk is van retentie van intermediaire stofwisselingsproducten, volgens enkelen ook van overmatige adrenalineproductie. Hier openbaren zich dus ook twee verschijnselen, waarvan de samenhang middellijk is. Een zelfde voorbeeld levert de baarmoederhypertrophie bij zwangerschap. Dit is niet een directe werking van de vrucht op

de baarmoeder, omdat ook bij extrauterine zwangerschap die hypertrophie optreedt. Onderzoekingen hebben nu uitgemaakt, dat waarschijnlijk interne secretie van het corpus luteum hierbij een rol speelt. Ook hier dus een samenhang van twee verschijnselen door tusschenkomst van een, dat langen tijd onbekend is gebleven. Ook de hypertrophie van het mammaweefsel bij zwangerschap berust op dezelfde oorzaak.

Wij hebben boven reeds gewezen op het verschijnsel van de verdringing van centrifugale impulsen door bewuste wilsuitingen en zelfs ook door andere reflectorische impulsen, die dichter bij den bewustzijnsdrempel liggen. De verdrongen reflexen, als die van Babinski en de zuigreflex, en de verdrongen meebewegingen bewijzen dit ten duidelijkste. Deze reflexen zijn, zooals wij zagen, niet verdwenen; want zij komen terug, zoodra de remmende invloeden niet meer bestaan. Hierdoor vertoonen zij eene groote overeenkomst met de retrograde amnesie. Ook daar hebben wij verdringing van herinneringsbeelden door sterk inwerkende, dikwijls zeer emotioneele indrukken. De herinneringen, die het dichtst bij den bewustzijnsdrempel liggen en nog hun nawerking op het centrale bewustzijn uitoefenen, waardoor zij nog gelijktijdigheid met den verdringenden prikkel vertoonen, worden het verst uit het blikpunt weggeslingerd. Wij kunnen dan zeggen, dat op de verdrongen reflexen evenals op de verdrongen gedachten de ingenieuse gedachte van Heymans toepasselijk is, dat hun distantieënergie vergroot, hun niveauenergie verminderd is.

Er is nog een overeenkomst van beteekenis, komt mij voor. Waarnemingen laten, zooals wij zagen, sporen achter, die door associatie weer bewust kunnen worden, maar die bovendien ook in zichzelf een neiging en een zekere kracht bezitten om zich naar boven te bewegen. Er is een voortdurende concurrentie tusschen de onderbewuste tendenties. Sommigen hebben grootere, andere een zwakkere potentie. Die kracht is afhankelijk van verschillende omstandigheden, o.a. van de nieuwheid, van de emotionaliteit, van de toevallig aanwezige associaties. Onder gewone omstandigheden wordt er voortdurend remming door andere voorstellingen uitgeoefend. Valt die remming weg, zooals bij soezen en in slaap, dan kunnen die onderbewuste voorstellingen bewust worden. Dit kan geschieden door associatie, maar daarnaast kan de eigen kracht ongetwijfeld meewerken. Dit blijkt wel uit het verschil in eigen kracht, die aan verschillende voorstellingen toekomt. Een naam bijv. reproduceert wel de voorstelling van den persoon, maar de persoon niet altijd den naam. Een waargenomen ongeval zal gemakkelijker gereproduceerd worden,

dan wanneer men alleen maar daarover gelezen heeft. Die eigen kracht der voorstellingen of waarnemingen om centraal bewust te worden, door HEYMANS distantieenergie genoemd, wordt deels verbruikt om weerstanden te overwinnen en wanneer dan bij de intrede in het bewustzijn nog kracht overschiet, dan kan die gebruikt worden om de weerstandbiedende bewustzijnsinhouden zoover in het onbewuste te verplaatsen, dat geen energie meer overblijft. Die omstandigheden doen zich voor bij de pas genoemde retrograde amnesie, waarvan wij analoge verschijnselen vinden in het terugdringen van enkele reflexen door andere, die nog dichter bij den bewustzijnsdrempel liggen. Maar HEYMANS stelt ook het geval, dat er zoo goed als geen weerstanden zijn, zoodat de distantieënergie dan niet verloren kan gaan door verdringing. In dit geval zal die energie verbruikt worden door zijn werkzaamheid in het bewustzijn als associatie-, gevoels-, denk-, en wilsenergie. Komen nu dergelijke uitingen ook tot stand bij de onderbewuste verschijnselen? Van sommige reflexuitingen zijn wij in staat de omstandigheden zoo te kiezen, dat zij volkomen gelijken op die, welke voor de bewustzijnsverschijnselen werden gesteld. zoodat bij hun optreden geen weerstanden zijn te overwinnen. Het is immers bekend, dat de kniereflexen geremd worden door gelijktijdige centrifugale cerebrale impulsen. Door pyramidebaanaandoeningen is de geleiding van deze impulsen gestoord, zoodat dan de kniereflexen geen remming meer ondergaan. Welnu, bij deze toestanden treden vele reflexassociaties op n.l. contractie van de adductoren en dikwijls ook van den m. quadriceps van het andere been.

Nog enkele voorbeelden, die zonder twijfel met talrijke andere te vermeerderen zijn, laat ik hier volgen:

Zooals wij weten, wordt de richting van het willekeurig denken en handelen bepaald door de in nawerking verkeerende doelvoorstelling. Het streven in die bepaalde richting maakt, dat steeds de meest bruikbare gedachten en motieven opduiken; de anderen worden geremd. Zoo is het bij elk denkproces: bij het eenvoudig opmaken van een reisplan en bij het uitwerken van het meest ingewikkelde wetenschappelijke probleem. Maar dit geldt ook voor de geestelijke ontwikkeling in zijn geheel. Van de vroegste jeugd af bestaat er een onbewuste drang, waardoor uit de meest primitieve gegevens zich het volwassen intellect ontwikkelt. En op lichamelijk gebied ontmoeten wij eenzelfde streven, waardoor uit een enkele eicel het volwassen lichaam groeit. In beide gevallen wordt er in een bepaalde richting gestreefd, welke door het resultaat, dat bereikt moet worden, het doel dus, wordt bepaald. Dit resultaat is wel niet

bewust, maar komt overigens geheel met de in secundaire functie verkeerende doelvoorstelling overeen, omdat beiden den ontwikkelingsgang bepalen.

Bij de geestelijke ontwikkeling stuurt de aangeboren tendentie in een bepaalde richting. Groote verschillen openbaren zich bijv. in de waarnemingstypen en in de bijzondere karaktereigenschappen. Bij de vorming van de waarnemingstypen speelt de belangstelling, die in hoofdzaak aangeboren is, een groote rol. Het visueele type bijv. interesseert zich meer voor gezichtsindrukken en de auditieve en motorische worden daardoor verwaarloosd. Eenzelfde richtingsverschil openbaart zich bij de lichamelijke ontwikkeling. De bevruchte eicel is omnipotent. Daarin schuilt het vermogen voor de ontwikkeling van alle weefsels. Na herhaalde deeling treedt differentieering op van de potentie. Sommige cellen kunnen alleen epitheel, andere alleen bindweefsel of spier- of beenweefsel leveren.

Uit bovenstaande voorbeelden is gebleken, dat er een verregaande overeenstemming is in de wettelijkheden der psychologische en, om mij voorzichtig uit te drukken, sommige physiologische verschijnselen. Deze uitkomsten wettigen het vermoeden, dat bij voldoende kennis, van beide groepen van verschijnselen voor elk physiologisch verschijnsel een psychologisch equivalent te vinden zal zijn.

Scheikunde. — H. R. KRUYT en C. F. VAN DUIN: *„Heterogene katalyse en de richting van geadsorbeerde moleculen".*

In een vorige mededeeling[1]) hebben wij onderzoekingen gepubliceerd, waarin het verband tusschen adsorptie van reageerende stoffen en de reactiesnelheid werd bestudeerd, ten einde tot nader begrip te komen van de heterogene katalyse. Bij onze eerste proefreeksen veroorzaakte de toevoeging van adsorptiekool aan het reageerend systeem steeds een verlangzaming der reacties, ook in die gevallen, waarbij ongetwijfeld sterke concentratievergrooting der uitgangsstoffen in de grenslaag plaats vindt.

Wij hebben toen — aansluitend aan de theorieën van W. D. HARKINS[2]) en van J. LANGMUIR[3]) omtrent den bizonderen toestand, waarin zich moleculen in grenslagen bevinden, — de verklaring gezocht in de onderstelling, dat in het algemeen de moleculen in de grenslaag hun vrije bewegelijkheid en daarmede hun geschiktheid tot reageeren gedeeltelijk inboeten en 2. dat adsorptie slechts dan positieve katalyse medebrengt, wanneer de moleculen gunstig gericht staan, zóó dat het aantal effectieve botsingen bevorderd wordt.

Dat inderdaad het geadsorbeerd zijn op zich zelf remmend werkt, kon nu worden aangetoond aan een monomoleculaire reactie, n.l. de omzetting van racemisch dibroombarnsteenzuur in broomfumaarzuur en HBr[4]). De tabellen I en II geven de resultaten weer (aanvangsconc. $^{20.14}/_{400}$ n., temp. 25°; kool 1 gram per 100 ccm.).

Er heeft dus een duidelijk langzamer verloop plaats[5]).

Wij hebben nu vroeger (l.c.) besproken, dat heterogene katalyse door adsorptie in positieven zin dan te verwachten is, als de reageerende groep van het adsorbens *af*, naar de omspoelende vloeistof *toe*, gericht is. Daar bij kool als adsorbens en water als milieu de electrisch polaire groepen naar het water gericht zijn, kozen wij de reactie van $\alpha\beta$ dibroompropionzuur met KJ (vorming van acrylzuur, KBr en J_2). Wij vonden overeenkomstig onze verwachting een ver-

[1]) Rec. trav. chim. Pays Bas **40**, 249 (1921).

[2]) Journ. amer. chem Soc. **39**, 354 en 541 (1917).

[3]) Journ. amer. chem. Soc. **38**, 2221 (1916) en **39**, 1848 (1917).

[4]) Vgl. HOLMBERG, Journ. f. prakt. Chem. **84**, 145 (1911) en Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 147 (1912).

[5]) Zie omtrent het dalen der reactieconstante na toevoeging van kool onze eerste mededeeling l.c.

TABEL I. *Zonder* kool.

Tijd in min.	c.c. loog $^1/_{20}n$ p. 10 cc.	conc. in $\frac{n}{400}$	*k* mono-mol.
0	20.22	19.98	—
1371	21.53	17.36	0.000103
2991	22.70	15.02	095
4288	23.57	13.28	095
6771	24.88	10.66	093

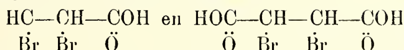
TABEL II. *Met* kool.

Tijd in min.	c.c. loog $^1/_{20}n$ p. 10 cc. onge-corrig.	c.c. loog $^1/_{20}n$ p. 10 cc. gecorr.	conc. in $\frac{n}{400}$	*k* mono-mol.
0	18.91	20.22	19.98	—
1372	19.89	21.20	18.02	0.000075
2992	20.87	22.18	16.06	73
4311	21.29	22.60	15.22	63
6788	22.12	23.43	13.56	57

snelling der reactie bij toevoeging van het adsorbens. De proeven zijn herhaald, thans in koolzuuratmosfeer en onder uitsluiting van licht ten einde complicaties te voorkomen. De uitkomst was principieel dezelfde: een k = 0.000123 bij de reactie zonder kool werd 0.000173 (dalend tot 0.000149) bij die met kool.

Bij het dibroompropionzuur is intusschen de ligging der polaire groepen niet symmetrisch; de mogelijkheid bestaat, dat de carboxylgroep sterker richtend werkt dan de Br groepen, waardoor deze niet in den meest gunstigen stand komen. Nog beter resultaat liet zich dus verwachten bij de overeenkomstige reactie met een dibroombarnsteenzuur.

Een vergelijking der beide formules



zal dit terstond duidelijk maken. Bovendien kan de stereochemische configuratie doen verwachten, dat de orientatie bij mesodibroombarnsteenzuur nog iets gunstiger is dan bij het racemische zuur. In de tabellen III—VI vindt men de resultaten der metingen (aan-

TABEL III.
Racemisch zuur *zonder* kool.

Tijd in min.	c.c. thio $\frac{n}{40}$	conc. $^n/800$	*k* mono-mol.
0	0.08	19.92	—
790	1.82	18.18	0.000116
1392	2.99	17.01	113

k gem. 0.000115

TABEL IV.
Racemisch zuur *met* kool.

Tijd in min.	c.c. J $\frac{n}{40}$ onge-corrig.	c.c. J $\frac{n}{40}$ gecorr.	conc. $^n/800$	*k* mono-mol.
0	17.27	20.12	19.92	—
776	11.72	14.57	14.37	0.000421
1380	8.90	11.75	11.55	395

k gem. 0.000408

TABEL V.

Meso-zuur *zonder* kool.

Tijd in min.	c.c. thio $\frac{n}{40}$	conc. $^{n}/800$	k monomol.
0	0.06	19.94	—
289	1.11	18.89	0.000187
576	2.12	17.88	189
806	2.83	17.17	186

k gem. 0.000187

TABEL VI.

Meso-zuur *met* kool.

Tijd in min.	c.c. J $\frac{n}{40}$ ongecorrig.	c.c. J $\frac{n}{40}$ gecorr.	conc. $^{n}/800$	k monomol.
0	18.21	20.14	19.94	—
292	14.45	16.38	16.18	0.000716
582	11.20	13.13	12.93	744
809	9.47	11.40	11.20	713

k gem. 0.000724

vangsconcentratie van het zuur $^1/_{40}$ n., van het KJ 2n.; alles bij 25°, in koolzuuratmosfeer en bij uitsluiting van licht; 1 gr. kool per 100 ccm.; bij de proeven met kool: 10 cc. reactiemengsel in 20 cc. thio van 0.02525 n., teruggetitreerd met $^1/_{40}$ n. jodium opl.).

Deze uitkomsten, nl. de groote versnelling der reacties, bevestigen volkomen onze theorie.

Ook andere uitkomsten zijn met de theorie in goede overeenstemming. Een uitvoeriger publicatie geschiedt weldra in het Recueil des Travaux chimiques des Pays Bas door Dr. C. F. VAN DUIN.

Utrecht, VAN 'T HOFF-laboratorium.

St. Andrews, United College of St. Leonards and St. Salvador 1922.

Geologie. — H. A. BROUWER: „*Breuken en verschuivingen nabij de oppervlakte van bewegende geantiklinalen. II. Abnormale strekkingen nabij de buigpunten der geantiklinaalas.*"

In een vorige mededeeling[1]) is gewezen op het voorkomen van belangrijke transversale breuken nabij de buigpunten van de horizontale projectie der geantiklinaalas, hetgeen werd verklaard door snelheidsverschillen aan weerszijden dezer buigpunten.

Een ander verschijnsel, dat nabij de buigpunten van geantiklinalen kan optreden, is het voorkomen van oudere strekkingen scheef tot loodrecht op de horizontale projectie der as[2]). Dit verschijnsel vertoont zich in eilanden reeksen doordat de strekkingsrichtingen op sommige eilanden niet samenvallen met de hoofdrichting der reeks. Het is voor de beoordeeling der juiste bewegingen der eilandenreeksen van veel belang, zooals in het onderstaande zal blijken.

De eilandenreeks Sermata eilanden — Babber — Tenimber eilanden.

Op de eilanden Letti, Moa, Loeang en Sermata verloopen de hoofdstrekkingsrichtingen soms min of meer evenwijdig aan de

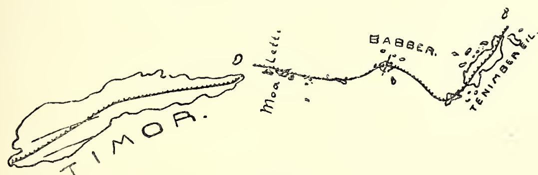


Fig. 1.
. . . . . Horizontale projectie der geanticlinaalas (schematisch).
——— Oudere strekkingsrichtingen en kustlijnen.

richting der eilandenreeks, zooals op Letti. Op Moa zijn NNO tot NO gerichte strekkingen bekend, die dus scheef op de richting der reeks staan, op Loeang zijn de permische lagen intensief geplooid met sterk wisselende strekking en helling. Indien we, zooals gewoonlijk wordt aangenomen, de geantiklinaalas construeeren met

1) Deze Verslagen XXVII, blz. 1155.

2) H. A. BROUWER, The horizontal movement of geanticlines and the fractures near their surface. Journ. of Geology. XXIX, 1921, blz. 560—577.

rechthoekige ombuigingen bij Babber en bij het zuidelijkste eiland Selaroe der Tenimber-groep, zoodat de geantiklinaalas tusschen deze beide eilanden onder zee verloopt, dan staat de tertiaire strekking op Babber (NNO) *ongeveer loodrecht op de richting der reeks.*

De verbinding van Halmaheira met de Palao eilanden.

De bekende loodingen tusschen deze eilanden zijn niet in strijd met de aanname, dat de voortzetting van den gebogen noordarm van Halmaheira over Morotai naar het Helena rif in ongeveer Oost-Westelijke richting moet worden gezocht, waarop weer een om-

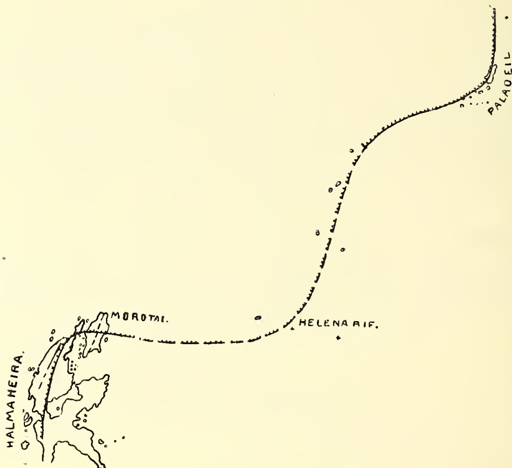


Fig. 2.

Horizontale projectie der geanticlinaalas (ten deele hypothetisch).
Oudere strekkingsrichtingen en kustlijnen.

buiging in min of meer noordoostelijke richting naar de Palao eilanden zou volgen. Ook wanneer belangrijke zeediepten ter plaatse van de min of meer O—W gedachte voortzetting van Halmaheira's noordarm mochten blijken voor te komen, dan kunnen deze nog in verband staan met gapende breuken, welke in de nabijheid van het buigpunt aanwezig kunnen zijn. Voor zoover gegevens omtrent Morotai bekend zijn, verloopen de oude strekkingsrichtingen ongeveer in de lengterichting van het eiland, ze staan dan zeer scheef op de hier van af Halmaheira reeds omgebogen gedachte geantiklinaalas.

Volgens deze opvatting wordt tevens de overeenkomst tusschen de uitwendige vormen der eilanden Celebes en Halmaheira veel volkomener, het verschil tusschen beide bestaat in hoofdzaak hierin, dat bij Halmaheira het oostelijk deel van den noordarm door zee wordt bedekt.

De reeks Formosa—Rioe Kioe eilanden.

De voortzetting der Sakishima eilandengroep wordt gewoonlijk aangesloten bij Noord-Formosa [1]), ook door auteurs, die een andere verklaring der waarneembare verschijnselen hebben gegeven dan

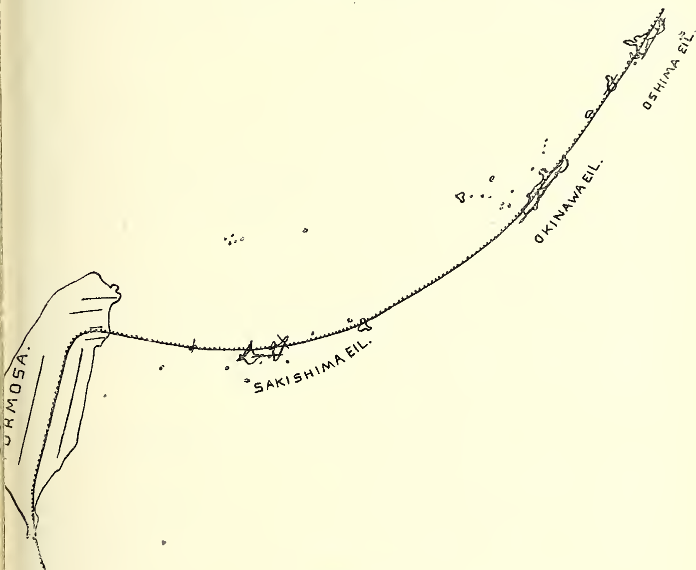


Fig. 3.
Verklaring als Fig. 2.

die welke hieronder door ons zal worden uiteengezet. De oudere strekkingsrichtingen verloopen in het grootste deel van Formosa NNO, ongeveer in de lengterichting van het eiland, in Noord-Formosa verloopen ze echter meer O-W en worden door de oostelijke

[1]) S. Yoshiwara, Geologic structure of the Riukiu Curve etc. Journ. Coll. of Science, Tokyo. XVI, Part I, 1901.

kustlijn afgesneden. In de Sakishima groep der Rioe Kioe eilanden zijn de strekkingsrichtingen onregelmatig en staan scheef tot loodrecht op de richting der eilandenreeks, in het grootste deel der Rioe Kioe eilanden tot aan Kioesjio verloopen de strekkingen wederom ongeveer evenwijdig aan de richting der reeks. Dit voorbeeld vertoont overeenstemming met de beide vorige, maar zoowel bij BABBER als bij MOROTAI zijn de gebieden, waaruit de overeenkomst nader zou kunnen blijken, door zee bedekt. In Formosa en de Rioe Kioe eilanden is de ombuiging der oude strekkingen waarneembaar en bovendien dat *plaatselijk en wel nabij het buigpunt der geantiklinaalas de oude strekkingen scheef tot loodrecht op de geantiklinaalas staan, terwijl ze aan weerszijden evenwijdig daarmede verloopen.*

De beweging aan de oppervlakte van horizontaal bewegende geantiklinalen.

We hebben reeds elders gewezen op het bestaan van tektonische dieptezones der beweging [1]). De beweging gedurende een bepaalden tijdsduur zal afhankelijk zijn van de grootte en de richting der drukkrachten en van den aard der bewogen massa, welke voor verschillende diepten verschillend is.

Indien de horizontale beweging gedurende een genoegzaam langen tijdsduur wordt beschouwd zullen de horizontale projecties van punten, welke bij het begin der beweging alle op een vertikale lijn waren gelegen, over grooten afstand van elkander kunnen zijn verwijderd, terwijl de lijn, welke deze horizontale projecties verbindt, belangrijk van een rechte zal kunnen afwijken.

Indien de bewegingssnelheden een vertikale ontbondene hebben, dan zal de vertikale beweging nabij de oppervlakte door die op grootere diepte worden beïnvloed.

De samengestelde bewegingen, welke op betrekkelijk geringen afstand reeds verschillen, zullen in het groot beschouwd tengevolge hebben, dat, bij horizontale en vertikale rijzende bewegingen op grootere diepte, steeds nieuwe gedeelten der oppervlakte de hoogste punten van den bewegenden geantiklinaal vormen. De stand der oude strekkingsrichtingen ten opzichte van de nieuwe geantiklinaalas in een volgend stadium der beweging zal afhangen van de verschillende snelheden der beweging op grootere diepte en nabij de oppervlakte en van de snelheid der erosie.

---

[1]) H. A. BROUWER, The horizontal movement etc. loc. cit.
Id. The major tectonic features of the Dutch East Indies. Journ. Wash. Acad of Sciences, 1922, blz. 172—185.

Wanneer de krachten, die de beweging van een geantiklinaal veroorzaken, waarvan b.v. de hoogste gedeelten als eilanden boven zee uitsteken, op grootere diepte werken, dan kunnen hier belangrijke horizontale en ook vertikale bewegingen worden uitgevoerd. De vertikale bewegingen zullen aan de oppervlakte rijzing of daling der eilanden tengevolge hebben, terwijl de horizontale bewegingssnelheid van diepere zones belangrijk van die nabij de oppervlakte kan verschillen. We kunnen twee grensgevallen onderscheiden:

1. De horizontale beweging nabij de oppervlakte is gelijk nul.
2. De horizontale beweging nabij de oppervlakte komt overeen met die op grootere diepte.

In het algemeen zal geen dezer beide grensgevallen verwezenlijkt worden. In het eerstgenoemde grensgeval zullen geen horizontale breukbewegingen aan de oppervlakte plaats vinden en zeestraten correspondeeren in het algemeen met een depressie, eilanden met een rijzing of culminatie der geantiklinaalas in een bepaald stadium der beweging.

In het tweede grensgeval zullen horizontale bewegingen door de eilanden als zoodanig worden uitgevoerd en zeestraten kunnen ter plaatse van de gevormde breuken ontstaan zonder daling der geantiklinaalas. Nabij de oppervlakte worden niet dezelfde bewegingen uitgevoerd als op grootere diepte, een vergelijking dezer beide bewegingen is reeds in verband met de tektonische dieptezones niet mogelijk. Maar we veronderstellen een grensgeval, waarbij, in groote trekken beschouwd, de beweging van den geantiklinaal door de gedeelten nabij de oppervlakte als zoodanig wordt medegemaakt.

De vertikale beweging en de invloed der erosie.

Daar gedurende de bewegingsperiode de erosie voortdurend werkt in de boven zee gelegen gedeelten zal in het eindstadium vergelijking tusschen de richting der geantiklinaalas en de ontbloote oudere strekkingsrichtingen in het algemeen mogelijk zijn. Bij een kortstondige of weinig intensieve werking der erosie is de detailtektoniek der meer plastische vormverandering op grootere diepte niet zichtbaar geworden. De erosie wordt weinig intensief, wanneer de vervorming van den geantiklinaal, zooals bij vele eilandenreeksen, in de nabijheid van het zeeoppervlak plaats vindt en voornamelijk bij een kleine vertikale componente der bewegingssnelheid zal de blootgelegde detailtektoniek gevormd zijn door meer plastische deformatie op grootere diepte gedurende een stadium der beweging, dat *zeer veel ouder* is dan het tegenwoordige.

Rechtlijnige oudere strekkingsrichting en gebogen geantiklinaalas met een buigpunt in het eindstadium der beschouwde bewegingsperiode.

De beide bovengenoemde grensgevallen zullen worden onderscheiden.

1. *Stilstand der horizontale beweging aan de oppervlakte.* In het in fig. 4 voorgestelde geval zal aan weerszijden van het buigpunt van $A'B'$ de oude strekkingsrichting onder een hoek van

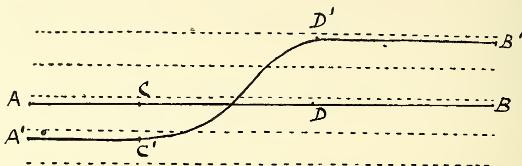


Fig. 4.

------- Oudere strekking.

$A\ C\ B$ = horizontale projectie der geantiklinaalas in het beginstadium der beschouwde bewegingsperiode.

$A^1\ C^1\ D^1\ B^1$ = Id. in het eindstadium der beschouwde bewegingsperiode.

omstreeks 45° de geantiklinaalas van het eindstadium snijden, terwijl dichter bij A' en B' de oude strekkingsrichting meer en meer met die der nieuwe geantiklinaalas zal gaan samenvallen, om ten slotte evenwijdig daarmede te verloopen. Indien we aannemen, dat in de gedeelten AC en DB de beweging zonder snelheidsverschillen en in een richting loodrecht op de geantiklinaalas heeft plaats gehad, dan zijn gapende breukvlakken in het gedeelte $C'D'$ niettemin afwezig en in het geval eener eilandenreeks zal een aldaar voorkomende zeestraat correspondeeren met een minimum van de vertikale projectie der geantiklinaalas.

2. *Horizontale beweging aan de oppervlakte overeenkomend met die op grootere diepte.* In het gedeelte $C'D'$ zullen gapende breuken worden gevormd, die — voor zoover ze in de nabijheid van het zeeoppervlak optreden — als zeestraten tusschen eilanden zichtbaar kunnen zijn of althans tot de vorming dezer zeestraten kunnen hebben bijgedragen.

De oudere strekkingsrichtingen zullen in de gedeelten $A'C'$ en $B'D'$ niet afwijken van de richting der nieuwe geantiklinaalas; in hoeverre ze dit in het gedeelte $C'D'$ zullen doen, zal afhangen van de bewegingen, welke nabij de oppervlakte worden uitgevoerd. Indien deze bewegingen zonder draaiing verloopen zullen afwijkingen

tot 45° voorkomen, bij draaiing van de gedeelten der verbroken oppervlakte zullen de afwijkingen tot nul kunnen naderen.

Gebogen oudere strekkingsrichtingen met een buigpunt en gebogen geantiklinaalas met verplaatst buigpunt in het eindstadium.

Een der talrijke variaties van dit meer algemeene geval is in Fig. 5 voorgesteld.

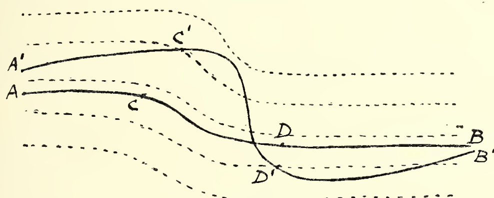


Fig. 5.

------- Oudere strekking.

A C D B en *A' C' D' B'* = horizontale projectie der geantiklinaalas, resp. in het begin- en het eindstadium der beschouwde bewegingsperiode.

1. *Stilstand der horizontale beweging aan de oppervlakte.* In het eindstadium staan bijna overal de oude strekkingsrichtingen scheef op de geantiklinaalas, nabij het buigpunt zelfs nagenoeg loodrecht daarop. Zeestraten zullen correspondeeren met depressies der geantiklinaalas. Indien de geologische samenstelling voornamelijk verandert in een richting loodrecht op de oude strekking, zullen plaatselijk eilanden van zeer sterk verschillende geologische samenstelling naast elkander liggen.

2. *Horizontale beweging aan de oppervlakte overeenkomend met die op grootere diepte.* Indien in het eindstadium der beschouwde bewegingsperiode de punten *A*, *B*, *C* en *D* resp. in *A'*, *B'*, *C'* en *D'* zijn gekomen, dan zullen gapende breuken over de geheele lengte van *A' C' D' B'* voorkomen, die tot de vorming van zeestraten kunnen hebben bijgedragen. Indien bij hun verplaatsing door de gedeelten nabij de oppervlakte ook draaiende bewegingen worden uitgevoerd, zullen de hoeken tusschen de oude strekkingsrichtingen en de geantiklinaalas in het eindstadium tot nul kunnen naderen.

Verklaring der abnormale strekkingen nabij de buigpunten.

De abnormale strekking van het eiland Babber (fig. 1) kan worden verklaard door aan te nemen, dat de vervorming der geantiklinaal

op grootere diepte met soortgelijke horizontale bewegingen nabij de oppervlakte gepaard is gegaan, waarbij b.v. het geantiklinaalgedeelte nabij de oppervlakte der Tenimber-eilanden oorspronkelijk NNO van Babber kan hebben gelegen, terwijl deze gedeelten als zoodanig sindsdien sterk ten opzichte van elkander in horizontale richting zijn verplaatst, hetgeen met breukvorming gepaard moet zijn gegaan.

Indien we aannemen, dat geen horizontale beweging nabij de oppervlakte heeft plaats gevonden, dan kan de abnormale strekking op Babber eveneens het gevolg zijn van de sterke snelheidsverschillen in horizontale richting op grootere diepte, met dit verschil dat het onderzeesche geantiklinaalgedeelte tusschen Babber en de Tenimber eilanden niet is verbroken nabij de oppervlakte.

Is het buigpunt de horizontale projectie van een punt, dat een minimum der vertikale projectie levert, dan zal een groot gedeelte der geantiklinaalas in de nabijheid onder zee kunnen verloopen en voor een vergelijking der geologische samenstelling en oudere tektoniek voor de gedeelten aan weerszijden van het buigpunt zijn dan geen gegevens beschikbaar, waardoor een beoordeeling van de horizontale beweging der eilanden als zoodanig wordt bemoeilijkt.

Ook bij de verbinding van Halmaheira met de Palao-eilanden kunnen de bewegingen nabij de oppervlakte op verschillende wijzen hebben plaats gevonden. Hier is ook veel aan weerszijden van het buigpunt door zee bedekt, maar bij het eiland Morotai, waar de oude strekking, evenals op Babber, zeer scheef op de reeds omgebogen gedachte geantiklinaalas staat, verheft de geantiklinaal zich nog boven zee en hier wijst de overeenkomst der kustlijn met die van het nabijgelegen deel van Halmaheira er op, dat door de eilanden als zoodanig ook horizontale bewegingen werden uitgevoerd. In de reeks Formosa-Rioe Kioe eilanden (Fig. 3) is, wat bij de vorige voorbeelden niet het geval was, de ombuiging der oudere strekkingen niet door zee bedekt, waardoor een meer nauwkeurige verklaring van het verschijnsel mogelijk wordt. De hellingen in de oudere formaties van het Taiwan-gebergte op Formosa wijzen op bewegingen naar WNW, die in Noord-Formosa op bewegingen naar Zuid, die in het grootste gedeelte der Rioe Kioe eilanden op bewegingen naar ZO. We zien dus reeds in de strekkingen der oudere formaties, welke geplooid werden tijdens oudere phasen van het bergvormend proces, de tendens tot de vorming van een buigpunt tusschen Formosa en de Rioe Kioe eilanden op den voorgrond treden. Door het voortduren van soortgelijke bewegingen tijdens de jongste phase der bergvorming zijn de talrijke breuken ontstaan, welke b.v. de O-W gerichte strekkingen van Noord-Formosa onder een rechten

hoek afsnijden en de Sakishima eilanden onderling en van Formosa scheiden. Deze breuken kunnen ten deele sterk gapend zijn.

Volgens de door ons ontwikkelde meening omtrent de tektonische dieptezones en de dieptezones der beweging kan het ontbreken van eilanden tusschen Noord-Formosa en de Sakishima eilanden een gevolg zijn van de vorming van gapende breuken in verband met snelheidsverschillen in horizontale richting aan de oppervlakte nabij het buigpunt, en van een minimale rijzing van den geantiklinaal ter plaatse van het buigpunt van de horizontale projectie der as. De abnormale strekkingen der Sakishima eilanden vinden hun verklaring bij de aanname van bewegingen, als hierboven zijn vermeld bij de bespreking eener geantiklinaalbeweging, afgeleid uit gebogen oudere strekkingsrichtingen met verplaatst buigpunt in het eindstadium. (Fig. 5).

De beweging kan slechts in groote trekken worden beschreven, in details kan ze niet uit de waarneembare feiten worden afgeleid. Zoo wisselen de strekkingen op de Sakishima eilanden vrij sterk met talrijke ombuigingen der lagen en er komen ook verschillen tusschen de strekkingen der oudere en die der jongere afzettingen voor. Nabij het buigpunt mogen echter onregelmatige bewegingen worden verwacht, terwijl tevens de verticale bewegingssnelheid en dus de snelheid der erosie van grooten invloed moet zijn geweest op de thans waarneembare tektoniek.

De abnormale strekkingen der Sakishima eilanden zijn op andere wijze verklaard door VON RICHTHOFEN [1]), die spreekt van transversale verzakkingen, waardoor de helling der lagen van de normale zou zijn afgeweken, hetgeen past in het schema zijner rekhypothese. In tegenstelling met deze verklaring door *vertikale* bewegingen hebben wij de kenmerken met die van andere eilandenreeksen in verband gebracht en verklaren wij de abnormale strekkingen nabij de buigpunten der geantiklinaalas door *belangrijke horizontale bewegingen*, welke door ons reeds in verband met andere kenmerken voor verschillende geantiklinalen werden vastgesteld.

---

[1]) F. VON RICHTHOFEN, Geomorphologische Studien aus Ost-Asien. III. Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Berlin. Phys.-math. klasse. 1902, blz. 944 e. v.

Voor de boekerij wordt door den Heer ZWAARDEMAKER een viertal dissertaties aangeboden, t. w.

van den Heer K. T. A. HALBERTSMA: *De vasomotorische prikkelbaarheid onder invloed van radio-actieve elementen en hormonen*,

van den Heer H. DE RAAD: *Uterusbewegingen en radioactiviteit*,

van den Heer J. P. SLOOFF: *Het ventrikel-electrogram van kikvorsch en aal onder invloed van radio-actieve atomen*,

van den Heer J. B. ZWAARDEMAKER: *Myogene harteigenschappen en radio-activiteit.*

De vergadering wordt gesloten.

ERRATUM.

Op blz. 235 (regels 11—13 van onderen) in den zin: „Door van bovenstaande formule de logarithme te nemen en deze te differentieeren naar **den tijd**, resulteert": *te lezen*: naar **de temperatuur**, resulteert.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 28 OCTOBER 1922.

DEEL XXXI.

N°. 8.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.

Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Een schrijven van den Secretaris van het College van Curatoren der Landbouw Hoogeschool te Wageningen, dd. 10 October 1922 N°. 178S, houdende toezending van een prijsvraag. Dit stuk wordt ter inzage gelegd.

2°. Een schrijven van den Minister van O. K. en W. dd. 11 Oct. jl. N°. 4864 Afd. K.W. ter begeleiding van eene missive der Fransche legatie dd. 2 Oct. 1922 N°. 165, betrekking hebbende op het van 28 Mei—2 Juni 1923 te Parijs te vieren feest ter herdenking van het 100ste geboortejaar van PASTEUR. Deze missive wordt voor kennisgeving aangenomen.

3°. Een extract uit het testament van wijlen het lid der Akademie, den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON, waaruit blijkt, dat aan de Akademie is vermaakt het grootste deel zijner wetenschappelijke bibliotheek, zoomede een som van ƒ 27.000.— voor de stichting van een WERTHEIM SALOMONSON-fonds. Aan Mevrouw de Wed. WERTHEIM SALOMONSON zal bericht gezonden worden dat een en ander in dank wordt aanvaard.

De Voorzitter deelt mede, dat door het overlijden van den Heer PEKELHARING eene vacature is ontstaan in de Commissie van Toezicht op het Herseninstituut. Hij stelt voor ter voorziening in deze vacature tot lid der Commissie te benoemen den Heer EINTHOVEN. De vergadering vereenigt zich met dit voorstel waarna de Heer EINTHOVEN verklaart de benoeming aan te nemen.

Vervolgens stelt de Voorzitter voor in de vacature, ontstaan door het overlijden van den Heer WERTHEIM SALOMONSON, tot lid der Commissie van medebeheer over de fondsen der Afdeeling te benoemen den Heer ZEEMAN. De vergadering hecht aan dit voorstel hare goedkeuring en de Heer ZEEMAN verklaart zich bereid deze benoeming te aanvaarden.

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten op 25 November e.k. de eventueel te houden buitengewone vergadering vóór de gewone vergadering te doen plaats hebben, in verband met het herdenkingsfeest PASTEUR.

Voorts wenscht de Voorzitter den Heer SCHREINEMAKERS geluk met zijn herstel.

Anatomie. — L. Bolk: *"Het Probleem der Orthognathie"*.

In de vergadering van Februari 1921 vestigde ik de aandacht op het feit, dat de specifiek menschelijke kenmerken een bepaald karakter dragen, n.l. dat zij zich doen kennen als persisteerende foetale eigenschappen en toestanden. Ik voerde dit feit terug tot den invloed van het endocrine systeem, dat, door een remmende werking, foetale vormverhoudingen fixeerde. Het karakter van den menschelijken vorm is dus zijn foetaliteit, en die lichaamsvorm is het resultaat van wat ik zou willen aanduiden als een foetalisatie-proces,

Wanneer men van dit gezichtspunt uit, de structuur van den menschelijken schedel beschouwt, wordt men verrast door het feit, dat het totaal der specifiek menschelijke kenmerken — en deze zijn aan den schedel nogal talrijk — als met één slag voor ons begrijpelijk wordt. Er is geen onderdeel van het menschelijk lichaam, dat in zoo hooge mate een foetaal karakter draagt als het hoofd. Van meerdere dezer eigenschappen was mij dit reeds uit vroegere onderzoekingen bekend, en lang voordat ik het foetalisatieprincipe, als de leidende factor, bij de wording van het menschelijk lichaam in zijn geheel, erkend had, was door mij reeds meermalen, in tegenstelling tot de heerschende meening, er op gewezen, dat een bepaalde eigenschap bij den mensch een ontogenetisch primitief karakter draagt.

Omtrent één vormeigenschap van den schedel echter, verkeerde ik nog geheel in 't duister, en juist deze eigenschap draagt wel in de hoogste mate bij tot de menschelijke physiognomie, n.l. de orthognathie. Zou'de ook dit kenmerk een gefixeerde foetale eigenschap zijn? Niet zonder eenigen schroom stelde ik mij deze vraag. De uitspraken toch in de litteratuur neergelegd, waren niet zeer bemoedigend, want algemeen wordt het orthognathe, het menschelijke schedeltype, afgeleid van het prognathe, het dierlijke. Het eerstgenoemde zou uit het laatste ontstaan zijn, tengevolge van een verkorting der kaken, in verband met een vermeende reductie van het gebit. Nu zou er tegen deze opvatting ook van andere zijden uit wel het een en ander in 't midden te brengen zijn, doch voor mij was het een noodzakelijkheid, niet om beschouwingen tegenover beschouwingen te stellen, doch de feiten uitspraak te

laten doen. Hierdoor was ik genoodzaakt om zelf het onderzoek naar de relatie tusschen prognathie en orthognathie ter hand te nemen. De resultaten van dit onderzoek waren inderdaad verrassend, want niet alleen vermocht ik daardoor de relatie tusschen de beide schedeltypen vast te stellen, doch het werd mij ook duidelijk, dat het geheele complex van menschelijke eigenschappen aan den schedel, een enkel samenhangend geheel vormen. In deze mededeeling echter zal ik mij streng tot mijn eigenlijk onderwerp bepalen.

Bij mijn onderzoek moest ik beginnen met vast te stellen welke eigenlijk de essentieele morphologische kenmerken zijn van het prognathe en het orthognathe schedeltype, want het korter of langer zijn der kaken is een onvoldoend criterium. Met behulp van Figuur 1 en 2 zijn deze kenmerken gemakkelijk vast te stellen. Figuur 1 geeft een mediaansnede weer door een menschenschedel, figuur 2 zulk een door den schedel van Lemur, een Prosimier. In beide figuren zijn drie hulplijnen aangebracht: n.l. de lengteas van de schedelholte, de lengteas der neusholte, en de as van de schedelbasis. Deze drie lijnen leeren onmiddellijk de essentieele kenmerken van het orthogonathe en prognathe schedeltype kennen. Het zijn de volgende.

Bij het orthognathe schedeltype staat de lengteas der neusholte ongeveer loodrecht op de lengteas der schedelholte, met andere

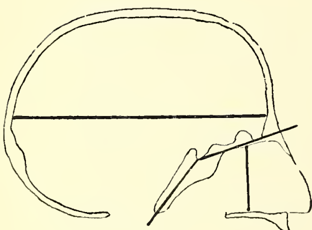


Fig. 1.

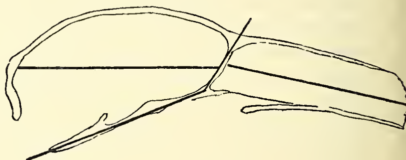


Fig. 2.

woorden de neusholte ligt onder de schedelholte, bij het prognathe schedeltype daarentegen verloopt de lengteas der neusholte ongeveer in 't verlengde van die der schedelholte, de neusholte ligt vóór de schedelholte. Wat de as der schedelbasis betreft, deze is in beide typen geknikt, maar in tegengestelde richting. Bij het orthognathe type is de schedelbasis geknikt op de grens tusschen het basi- en het praesphenoïd, er wordt een hoek gevormd, die naar onder en voren open is, en in de litteratuur als de sphenoïdaalhoek bekend is. Bij het prognathe type is de basis geknikt op de grens tusschen

het praesphenoïd en het ethmoïd, er wordt een naar boven en achter open hoek gevormd. Deze hoek zal ik als de ethmoïdaalhoek onderscheiden.

De typische verschillen tusschen den orthognathen en prognathen schedel bestaan dus in de verschillende ligging van neus- en schedelholte ten opzichte van elkander, en de verschillende wijze waarop de schedelbasis geknikt is. De meerdere of mindere lengte der kaken, laat ik dus niet als criterium gelden.

Wanneer men nu aan de hand der genoemde criteria de schedels der verschillende zoogdiergroepen onderzoekt, dan blijkt het dat de geheele groep der Primaten, dus niet alleen de mensch, een orthognathe schedel heeft, in tegenstelling tot alle andere zoogdiergroepen. Het onjuiste uitgangspunt, om de ontwikkelingsgraad der kaken, als een indeelingskenmerk te bezigen, heeft er b.v. toe geleid, om de apen als prognathe vormen te beschouwen. Doch hoe sterk de kaken ook ontwikkeld mogen zijn, de schedelbasis vertoont nimmer een ethmoïdaalhoek, en de neusholte komt nimmer voor de schedelholte te liggen — hetgeen ook niet mogelijk is daar bij alle apen de oogkassen voor de schedelholte liggen — en bij jongere individuen treft men een sphenoïdaalhoek aan. De sterke snuitvorming bij meerdere apen, doet echter gelijkenis met een prognathen schedel ontstaan, en ik zal dan ook deze vormen als pseudoprognaath onderscheiden.

In het vorenstaande zijn de punten vastgelegd, waarop bij een onderzoek naar de betrekking tusschen prognathie en orthognathie moet worden gelet. Bij dit onderzoek moet dus de vraag worden beantwoord: welk schedeltype is het oorspronkelijk en welk is het gespecialiseerde. Ik zal beginnen met het resultaat mede te deelen van mijn onderzoek dat ik aan embryonen van een aantal zoogdieren heb verricht. Dit resultaat is het volgende: het foetus van alle zoogdieren, is aanvankelijk orthognaath, dat wil zeggen, heeft een sphenoïdaalhoek, mist een ethmoïdaalhoek, en de neusholte ligt onder de schedelholte. Terwijl nu deze toestand bij de apen ten deele, bij den mensch volkomen, blijft bestaan, gaat bij de overige zoogdieren, de foetale orthognathe schedel geleidelijk over in het prognathe type, het eerst verdwijnt de sphenoïdaalhoek, daarna ontwikkelt zich de ethmoïdaalhoek, en hand in hand hiermede draait de neusholte; de subcerebrale ligging hiervan gaat over in een praecerebrale. Zoodat de orthognathie van den mensch, dat is het kenmerk bij uitnemendheid van het menschenlijk aangezicht, de grondslag van zijn physiognomisch uiterlijk, wederom zich kennen doet als een gefixeerde foetale eigenschap.

Alvorens dit echter, aan de hand van een serie embryonen aan te toonen, wil ik zeer beknopt het feit toelichten, dat deze omvorming van den orthognathen in den prognathen schedel, een proces is, dat reeds bij de reptielien te konstateeren is, en dat dus door de zoogdieren van hun stamvormen overgeërfd is.

In figuur 3 is een mediaansnede geschetst door den kop van een embryo van Lacerta, koplengte 4 mM. De chorda is nog in haar geheel aanwezig, de wervels zijn nog met elkander in samenhang, en ook het cranio-vertebrale gewricht is nog onvolkomen. Van het primordiaal cranium is de basaalplaat, met het daarin zich bevindend Foramen te herkennen. Deze plaat reikt frontaalwaarts tot aan de Hypophyse, die nog met het epitheel van den mond samenhangt. Frontaal van de Hypophyse strekt zich de balkplaat uit. Deze vertoont twee verbreedingen, een naar boven gericht: het septum orbitale, en een naar onder gericht: het septum nasale.

Op twee punten zij nu de aandacht gevestigd. Ten eerste, dat de vóór de Hypophyse zich uitstrekkende balkplaat, en de daar achter gelegen basaalplaat een hoek met elkander maken. Deze hoek — die bij jongere embryonen nog duidelijker is, is identisch met de sphenoïdaalhoek, die een kenmerk is van den orthognathen menschenschedel. Het tweede punt betreft de richting van het septum nasale. Het blijkt dat bij dit jonge embryo van Lacerta de lengteas van dit septum, loodrecht staat op de schedelbasis. Een tweede kenmerk dus van den orthognathen menschenschedel. Terloops zij er op gewezen dat in deze ontwikkelingsphase bij Lacerta de toegang tot den mond niet apicaal gelegen is, doch aan de ondervlakte van den kop. Deze ligging herinnert ons onmiddellijk aan den blijvenden toestand bij Plagiostomen.

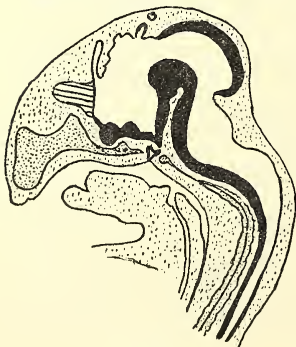


Fig. 3.

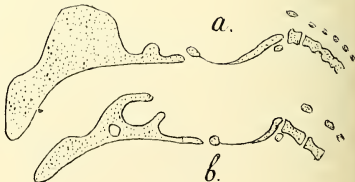


Fig. 4.

Door de richting van het septum nasale, loodrecht op de schedelbasis, beantwoordt dus in dit ontwikkelingsstadium de kop van het Lacerta-embryo aan het orthognathe schedeltype, uit figuur 4 is nu te zien hoe dit type overgaat in het prognathe. In figuur 4^a is de mediaansnede geschetst door het primordiaalcranium van een embryo met een koplengte van 4.5 mM. en in figuur 4^b door zulk een met een koplengte van 5 mM., de vergrooting is in beide figuren verschillend. In het embryo met de koplengte 4.5 mM. is in vergelijking met het jonger stadium het septum orbitale sterk vergroot, zeer duidelijk is het bovendien zichtbaar, dat de lengteas van het neusseptum nu niet meer loodrecht ten opzichte van de schedelbasis verloopt, doch naar voren geroteerd is. En deze rotatie is bij het embryo met de koplengte van 5 m.M. zoover gegaan, dat de as van het neusseptum reeds bijna in 't verlengde ligt van de schedelbasis. Bij dit oudere embryo vertoont voorts het septum orbitale aanzienlijke resorbtieverschijnselen. Uit de figuren 3 en 4 blijkt dus het plaats grijpen van een rotatie van het neusseptum en gevolgelijk van het aangezichtsgedeelte van den schedel. Aanvankelijk gelegen onder de hersenschedelbasis, (orthognathie) verkrijgt het secundair een ligging vóór de hersenschedel (prognathie). Dat in aansluiting aan deze rotatie de plagiostomie overgaat in een teleostomie, zij slechts terloops opgemerkt, hoewel aan dit verschijnsel interessante opmerkingen zouden vastgeknoopt kunnen worden.

Het primordiaalskelet der Reptilien beantwoordt dus in vroege ontwikkelingsphasen aan het orthognathe schedeltype. En zooals wij nu zullen aantoonen vertoont het ontwikkelingsproces bij zoogdieren zeer veel overeenstemming met dat bij Reptilien. Van een aantal zoogdieren heb ik de omvorming van den schedel bestudeerd, en vond bij allen in hoofdzaak dezelfde verschijnselen, als die ik nu voor den schedel van Mus decumanus zal gaan beschrijven.

In figuur 5 is de mediaansnede geschetst door een embryo van Mus decumanus van 11.5 mM. In dit stadium is het primordiaal cranium voldoende gedifferentieerd. Wij zullen ons tot het skelet bepalen, en alle opmerkingen waartoe de nu volgende serie figuren nog aanleiding zouden kunnen geven achterwege laten. De Hypophyse is in dit stadium een gesloten blaasje geworden, dat echter nog met het epitheel van den mond samenhangt. Achter de Hypophyse strekt zich de basaalplaat uit, die bij Mus in haar volle lengte subchordaal ligt. Vóór de Hypophyse ligt de balkplaat, die een geringe verbreeding dorsaalwaarts vertoont, de aanduiding van het bij de Reptilien krachtig ontwikkelde Septum orbitale. Aan de onderzijde ervan hecht zich het Septum nasale vast. Het is niet te miskennen

dat de basaalplaat en de balkplaat een hoek met elkander maken. Deze hoek, die wij ook bij Lacerta aantroffen, is de sphenoïdaalhoek die wij als typisch kenmerk van den orthognathen menschenschedel hebben leeren kennen. Zij ligt ter plaatse van de doortreding der Hypophyse door de schedelbasis. Terwijl de schedelbasis in haar geheel ongeveer een horizontaal verloop heeft, is de as van het neusseptum verticaal gericht, staat dus ongeveer loodrecht op de schedelbasis. Dit wil met andere woorden zeggen, dat de neusholte van Mus in dit stadium van ontwikkeling onder de schedelholte is gelegen. Wij vinden dus aan den schedel van dit jonge embryo van Mus, twee eigenschappen die typisch zijn voor den orthognathen schedel, n.l. een sphenoïdaalhoek en een subbasale ligging der neusholte. Dat dit niet het gevolg is van de krachtige ontwikkeling der hersenhemispheren, blijkt uit het feit, dat wij deze richting van het

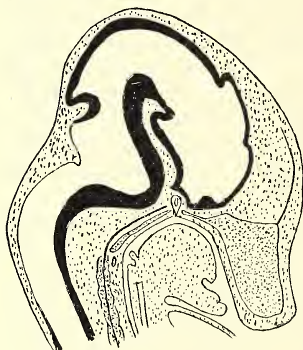


Fig. 5.

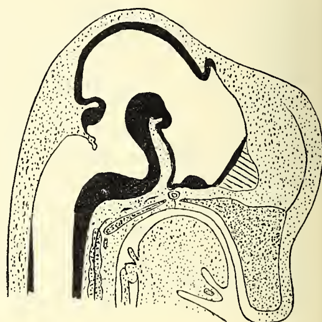


Fig. 6.

neusseptum ook bij Reptielen vonden. De beschreven toestand bij Mus is van den reptilienachtigen stamvorm der zoogdieren overgeërfd. En deze hebben op hun beurt dezen toestand overgeërfd van primitiever vertebraten. De plagiostomie, waarop hiervoor gewezen is, en die men ook tot zekere hoogte bij Mus terugvindt, wijst ons wel de richting waarin wij de verklaring van dezen toestand zoeken moeten.

Wij konstateeren derhalve dat orthognathie het kenmerk is van den jong foetalen zoogdierschedel. Laat ons nu nagaan op welke wijze uit dit primaire type het prognathe type ontstaat.

In figuur 6 is de mediaansnede geschetst door den kop van een

embryo met een lengte van 13.5 mM. De kopchorda begint te verdwijnen, de Hypophyse ligt binnen de schedelholte, is nog door een steel met het mondepitheel verbonden. De schedelbasis begint zich te strekken, de sphenoïdaalhoek is echter nog te herkennen. De as van het neusseptum staat nog loodrecht op de schedelbasis.

Figuur 7. Embryo van 20 mM. De schedelbasis is gestrekt, basaalplaat en balkplaat liggen in elkanders verlengde, de sphenoïdaalhoek is verdwenen. De as van het neusseptum is niet meer loodrecht op de schedelbasis gericht, zij heeft een rotatie naar voren gemaakt, en maakt nu met de as der schedelbasis een hoek van 115 graden.

Figuur 8. Embryo van 25 mM. Het kanaal van de Hypophysis

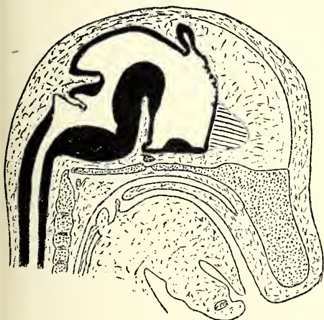


Fig. 7.



Fig. 8.

is gesloten, basaalplaat en balkplaat zijn volledig vergroeid. De rotatie van het neusseptum is verder gegaan, de hoek met de schedelbasis bedraagt 130 graden, het gedeelte der schedelbasis waaraan het neusseptum verbonden is heeft zich een weinig naar boven gebogen, de eerste aanduiding van de ethmoïdaalhoek is te herkennen.

Figuur 9. Embryo van 35 mM. In de schedelbasis zijn drie beenkernen opgetreden, voor het Basioccipitale, het Basisphenoïd en het Alisphenoïd. De rotatie van het neusseptum is verder gegaan, de neusholte ligt nu schuin onder en voor de schedelholte. Deze verdere rotatie is blijkbaar het gevolg van een verdere afknikking naar boven van het voorste deel der schedelbasis. De ethmoïdaalhoek is nu duidelijk te herkennen, en ligt onmiddellijk voor de kern van het Alisphenoïd.

Figuur 10. Embryo van 43 mM. De ethmoïdaalhoek heeft haar voor den volwassen rat geldende grootte bereikt, het voorste deel

der schedelbasis is nu tot voorwand van de schedelholte geworden, de neusholte ligt voor den schedelholte, de schedel is prognaath geworden.

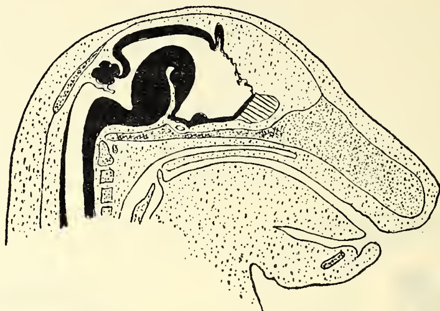


Fig. 9.

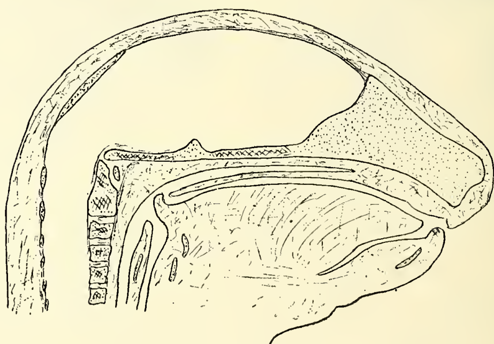


Fig. 10.

In de vervorming van het orthognathe tot het prognathe schedeltype is dus een zekere regelmatigheid te herkennen. Het eerst grijpt plaats de strekking van de schedelbasis, dus het verdwijnen van de sphenoïdaalhoek. Dit verdwijnen gaat gepaard met een verandering in de richting van het neusseptum, dat eenigszins schuin ten opzichte van de schedelbasis komt te staan. Daarna begint de tweede principieele verandering in de schedelbasis, nl. de vorming van de ethmoïdaalhoek, doordat het voorste — ethmoïdale — gedeelte van de schedelbasis,

met het daaraan bevestigde neusseptum naar boven gedraaid wordt. In werkelijkheid wordt nu dus een deel der schedelbasis, tot voorste begrenzingswand der schedelholte.

Op bijzonderheden, bij de verschillende zoogdierembryonen, die ik onderzocht, waargenomen, zal niet ingegaan worden, slechts enkele opmerkingen van algemeenen aard mogen hier nog een plaats vinden.

Dat de orthognathe schedel van den mensch als een gefixeerde vroeg foetalen vorm moet worden beschouwd is uit het voorgaande voldoende gebleken. Met het konstateeren van dit feit is tevens het onjuiste aangetoond van de in de litteratuur algemeen verbreide meening dat de sphenoïdaalhoek, die zoo karakteristiek is voor den menschenschedel, zou zijn veroorzaakt door de zeer krachtige hersenontwikkeling bij den mensch. Want deze hoek is niet alleen een kenmerk van alle foetale zoogdierschedels, doch komt reeds in het primordiaalcranium der Reptilien voor. Het is een essentieel kenmerk van, laat ik maar zeggen, het primordiaalcranium der vertebraten in 't algemeen. Nader zal ik hier op dit punt niet ingaan.

Heeft dan de krachtige ontwikkeling der Hemispheren in 't geheel geen invloed gehad op de anatomische verhoudingen in den schedel, afgezien van de noodzakelijk aanzienlijke vergrooting van den hersenschedel? Zulk een invloed — en zelfs een zeer merkwaardige — is inderdaad aan te toonen. Een vergelijking der verhoudingen in Figuren 11 en 12 brengt dezen invloed aan het licht.

In figuur 11 is de mediaansnede geschetst door den kop van een

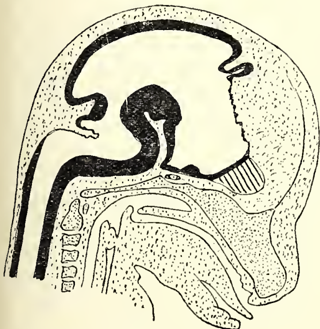


Fig. 11.



Fig. 12.

hondenfoetus, met een lengte van 32 m.M., in figuur 12 van een menschenfoetus ter lengte van 40 m.M. De bijzonderheid waarop ik wijzen wil, betreft de insertie der vliezige schedelkapsel aan de kraakbeenige neuskapsel. Bij den hond hecht zich de schedelkapsel vast aan den scherpen hoek, waar de schedelbasis ombuigt in de neuskapsel, dat wil dus zeggen aan den voorrand van de schedelbasis. Bij den mensch daarentegen hecht zich de vliezige schedelkapsel, tengevolge van de krachtige ontwikkeling der Hemispheren, vast aan de voorvlakte der neuskapsel. Het is duidelijk dat een — in dit stadium relatief groot — gedeelte van het neusseptum daardoor in de schedelholte wordt opgenomen. Wij konstateeren hiermede een feit, dat van groote beteekenis is voor het begrijpen van meerdere verschijnselen aan den menschenschedel. Ik wil deze slechts ter loops noemen. In de verschuiving der insertie van den schedelkapsel op de voorvlakte van de kraakbeenige neuskapsel ligt de verklaring van het voorkomen der Crista galli. Dit uitsteeksel, dat bij prognathe schedels ontbreekt, is niet anders dan het bovenste deel van het neusseptum, en de top der Crista galli is dus de oorspronkelijke voorgrens van de schedelbasis. Door deze verschuiving is de neusstreek van den mensch van boven af aanzienlijk verkort. Dat het physiognomisch uiterlijk van den mensch in hooge mate hierdoor beïnvloed is geworden, ligt voor de hand. Reeds vroeger kwam ik op grond van onderzoekingen van vergelijkend anatomischen aard, tot het besluit dat het bovenste deel van den neus in den schedel opgenomen was, en dat de tegenwoordige grens tusschen neus en schedel een secundaire was[1]). De oorspronkelijke was gelegen op het voorhoofd ter plaatse waar bij den mensch niet zelden de zoogenaamde Fonticulus metopicus zich bevindt. De uitkomsten van het embryologisch onderzoek komen nu deze meening bevestigen.

Een verder verschijnsel dat door deze verschuiving der schedelkapsel op de neuskapsel verklaard wordt, is de intraorbitale ligging van den toegang tot het traankanaal. Bij de halfapen ligt deze opening extraorbitaal, bij de apen daarentegen is zij tengevolge van de verkorting van den aangezichtsschedel, met het os lacrymale in den medialen wand der orbita opgenomen.

Wij zien dus dat door deze verschuiving van de schedelkapsel op de voorvlakte der neuskapsel als gevolg der krachtige ontwikkeling van de hersenhemispheren, drie zoo heterogeen schijnende verschijnselen als Crista galli, Fonticulus metopicus en intra-orbitale ligging van het traankanaal op eenvoudige wijze verklaard worden.

---

[1]) Die Herkunft der Fontanella metopica beim Menschen. Anat. Anz. Ergänzungsheft. Bnd 38. Jena 1911.

In verband hiermede zij nog een opmerking gemaakt over de overige Primaten. Wij hebben hiervoor er op gewezen dat de apen, hoezeer ook hun kaken naar voren kunnen uitsteken, in werkelijkheid een orthognathe schedel bezitten als de mensch, zij kunnen als pseudo-prognaath aangeduid worden. De persistentie der subcerebrale ligging van de neusholte, ook bij de apen, is de oorzaak van het menschelijk physiognomische dat men toch steeds bij de apen in meerder of minder mate aantreft, en dat in de ligging der oogen zijn voornaamsten grond vindt. Aanvankelijk liggen bij alle zoogdierembryonen de oogen op de laterale vlakte van den schedel. Bij het prognathe schedeltype, waar de neusholte vóór de schedelholte roteert, blijven de oogen in deze laterale ligging. Bij het orthognathe type echter, waar de neusholte onder de schedelholte blijft liggen, krijgen de oogen gelegenheid, elkander te naderen, en in plaats van de neusholte komen de oogholten voor de schedelholte te liggen. Deze rotatie nu grijpt bij alle Primaten plaats, en dit is de oorzaak van de physiognomische overeenstemming tusschen mensch en aap.

Een verdere overeenstemming ligt ten slotte in het feit dat alle Primaten een Crista galli hebben. Bij allen wordt dus onder den invloed der krachtige ontwikkeling van de hersenhemispheren de insertie van den schedelkapsel op de neuskapsel verschoven, hetgeen verder nog bewezen wordt door de intraorbitale ligging van het foramen lacrymale bij deze geheele zoogdiergroep.

Scheikunde. — P. VAN ROMBURGH en J. H. N. VAN DER BURG: „*Cyclische derivaten van Manniet*".

De onderzoekingen over de ontleding van de formiaten van meerwaardige alkoholen, alsmede die over het 1 . 3 . 5 . hexatrieen, brachten een van ons (v. R.) er toe, reeds vele jaren geleden, de inwerking van mierenzuur op manniet in gemeenschap met den Heer VAN MAANEN te bestudeeren [1]).

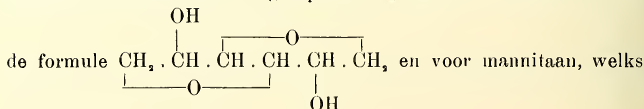
Nadat het gelukt was het hexaformiaat van manniet te bereiden, bleek het, tegen de verwachting, dat deze stof bij verhitting geen of slechts sporen van hexatrieen gaf, daarentegen, zij het ook in geringe opbrengst, een reeds vroeger door FAUCONNIER [2]) bij verhitting van manniet met mierenzuur, naast isomannide, verkregen product van de samenstelling C_6H_8O, dat bij 107—109° kookte.

Bij de verhitting van manniet en mierenzuur gelukte het destijds ook het tetraformiaat van mannitaan en het diformiaat van isomannide te verkrijgen, beide in zuiveren toestand. Het laatste gaf, zooals ook FAUCONNIER [3]) reeds vond, bij droge destillatie slechts kooloxyde, onder vorming van isomannide, daarentegen trad bij de verhitting van het eerste, koolzuurgas op en werd weder het oxyde C_6H_8O verkregen.

Voor de constanten van dit laatste product, dat zeer sterk linksdraaiend is, werd gevonden Kpt. 107°, $d^{15}_{15} = 0.9226$, $n_{D_{16}} = 1.3567$. Het geeft met broom een vloeibaar dibromide, $C_6H_8Br_2O$, $d^{17,5}_{15} = 0.8622$ Kpt. 15 mm. 118°.5. Een tetrabromide kon niet worden verkregen.

Reductie met waterstof, volgens SABATIER en SENDERENS, gaf met C_6H_8O, zoowel bij 110° als bij 180° een bij gewone drukking niet constant, bij 23 mM. bij 16° kokend product, van de samenstelling $C_6H_{10}O$. Er was dus slechts 1 mol. waterstof opgenomen.

Op grond van de ontleding van het diformiaat van isomannide, waarbij slechts kooloxyde optreedt, zoodat aangenomen mag worden, dat het niet twee vicinale OH-groepen bevat, werd voor isomannide o.m.

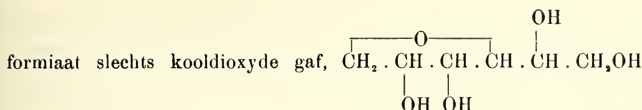


[1]) VAN MAANEN, Diss. Utrecht, 1909.

[2]) C. r. **100**, 914 (1885).

[3]) Bull. Soc. Chim. N.S. **41**, 125 (1884).

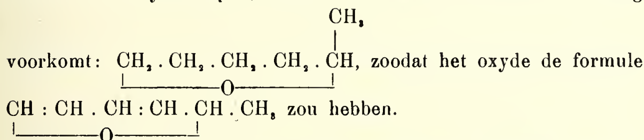
formiaat slechts kooldioxyde gaf,



opgesteld.

De verbinding C_6H_8O zou dan voorgesteld kunnen worden door de formule $CH_2 . CH : CH . CH . CH : CH_2$, dus α-vinyldihydrofuraan zijn.

Nu verscheen in 1917 eene verhandeling van WINDAUS en TOMICH [1]), die eveneens de verbinding C_6H_8O in studie namen en door reductie ervan met waterstof, onder invloed van palladium, een additie van twee mol. waterstof konden verkrijgen, zoodat $C_6H_{12}O$ ontstond, welke stof volgens hen identisch zou zijn met een door LIPP [2]) beschreven δ-hexyleenoxyde, waarin niet een 5- maar een 6-ring voorkomt:



zoodat het oxyde de formule $CH : CH . CH : CH . CH . CH_3$ zou hebben.

De identiteit van beide verzadigde oxyden zou gebleken zijn uit de overeenkomst, zoowel van hun kookpunt, als van dat der daaruit bereide dibromiden. De mogelijkheid, dat het oxyde een furaanderivaat zou zijn, wijst WINDAUS van de hand, daar dan geen asymmetrische formule mogelijk zou zijn. Dit argument geldt echter niet voor de boven opgestelde formule.

Uit onderzoekingen door den Heer BRUINS in het Utrechtsche Laboratorium over de inwerking van ozoon op het oxyde C_6H_8O, ingesteld na het verschijnen van de verhandeling van WINDAUS en TOMICH, is gebleken, dat daarbij slechts koolzuurgas, formaldehyde en mierenzuur konden worden aangetoond, echter geen producten waarin een CH_3-groep voorkomt, hetgeen pleit tegen de formule van WINDAUS. Toch was hiermede nog geen streng bewijs voor de α-vinyldihydrofuraan-formule geleverd. Om nu zekerheid te verkrijgen, hebben wij een anderen weg ingeslagen.

Allereerst werd het onverzadigde oxyde door behandelen met waterstof van twee atmosferen drukking, in tegenwoordigheid van palladiumsol, overgevoerd in een verzadigd oxyde $C_6H_{12}O$. Wij bezigden hiervoor een toestel ongeveer als door SKITA [3]) is aangegeven,

---

1) Göttinger Nachrichte Math. Phys. Kl. 1917, S. 462.

2) B. **18**, 3275 (1885).

3) B. **45**, 3595 (1912).

waarbij men gemakkelijk het verloop der reactie kan nagaan. Tijdens het fractionneeren polymeriseerde de stof gedeeltelijk, zoodat zonder aanmerkelijk verlies geen geheel zuiver product te verkrijgen was. Ondanks zorgvuldige zuivering bestaat de mogelijkheid, dat er nog een geringe hoeveelheid onverzadigd product in is achtergebleven.

De stof was optisch inactief en vertoonde de volgende constanten:

kpt. 103°—106° d^{16}_{16} 0.8693 n_D 1.42797

(analyse: gevonden C 71.8 H 12,3; ber. C 72,0 H 12,0).

Op de door LIPP l.c. aangegeven wijze hebben wij vervolgens het δ-hexyleenoxyde bereid, met de navolgende constanten:

kpt_{767} 106°—106°.2, d^{16}_{16} 0.8617, n_D 1.41887.

Daar α-vinyldihydrofuraan bij reductie γ-hexyleenoxyde moet leveren, hebben wij ook volgens WOHLGEMUTH[1]) dit oxyde bereid waarvan door hem echter alleen het kookpunt, nl. 106°—108° bij 770 mM., wordt opgegeven.

Gevonden werd Kpt_{760} 106°.5—107°, d^{16}_{16} 0.8609 n_D 1.41685.

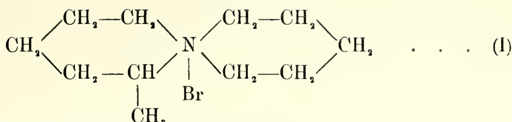
Door behandeling van deze oxyden met het 8-10-voudige volumen broomwaterstofzuur (48 °/₀) in een toegesmolten buis gedurende 1 à 2 uur bij 100°, werden de overeenkomstige bromiden verkregen. Het 1-5-dibroomhexaan kookte bij 15 mM. van 105°—108° (analyse gev. Br 65.3 °/₀ ber. 65.5), het 1-4-dibroomhexaan van 106°—108° bij 15 mM. (Br gev. 64.0). Van het dibromide verkregen uit het gereduceerde oxyde $C_6H_{12}O$ was het kookpunt 106°—110° bij 14 mM. Het springt wel in het oog, dat uit de vergelijking der physische constanten, zoowel van de oxyden als van hunne dibromiden, geen conclusie te trekken is omtrent de structuur van het gereduceerde oxyde $C_6H_{12}O$, tenzij men over groote hoeveelheden van de stoffen beschikt. Er moest dus getracht worden gekristalliseerde verbindingen te verkrijgen. Een poging om gekristalliseerde benzoaten te bereiden van de met de dibromiden correspondeerende glycolen, voerde niet tot het doel. Daarentegen gaf de inwerking van piperidine op de dibromiden, waarbij quartaire ammoniumbromiden ontstonden, een gunstig resultaat.

Uit het 1-5-dibromide bereidden wij, naar analogie van VON BRAUN[2]), die 1-5-dibroompentaan op piperidine in overmaat liet inwerken, het α-methylpentamethyleenpiperidiniumbromide

---

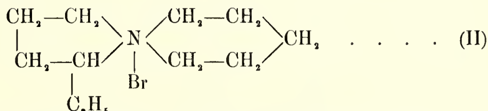
[1]) C.r. **159**, 80 (1914).

[2]) B. **39**, 4347 (1906).



Door omkristalliseeren uit alkohol-aether wordt dit verkregen als een witte kristallijne stof, die boven 290° smelt. (Br gev. 32.63, ber. 32.5).

Op analoge wijze gaf het 1-4-dibromide het α-aethyltetramethyleenpiperidiniumbromide:



Deze stof smolt bij 270° gecorr. (Br 32.58 gev., 32.5 ber.).

Het dibromide verkregen uit het gereduceerde oxyde, $C_6H_{12}O$, op analoge wijze behandeld, gaf een stof, die bij 269° (gecorr.) smolt. (III). Een mengsel van deze en de voorgaande smolt scherp bij 269° gecorr.

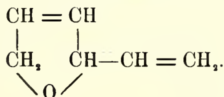
Het 1-4-hexaandibromide en het dibroomderivaat van het gereduceerde oxyde zijn derhalve identiek.

Bovendien hebben wij de dubbelzouten met platinachloride bereid, die eveneens in hunne smeltpunten en mengsmeltpunten dezelfde analogie vertoonden.

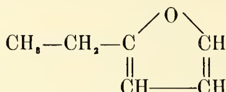
Uit (I)	$(C_{11}H_{22}NBr)_2\ PtCl_4$ S.P. 247° gecorr.	Pt. gev. 23.4	ber. 23.5
Uit II	S.P. 260° ,,	,, ,, 23.5	
Uit III	S.P. 259° ,,	,, ,, 23.4	

Mengsmeltpunt I en II 246° gecorr.
,, II en III 260° ,,

Ook hier blijkt dus weer de overeenkomst van de uit het 1-4-oxyde verkregen verbinding met die, welke uit het gereduceerde oxyde, $C_6H_{12}O$, werd bereid. Bijgevolg is dus dit gereduceerde oxyde inderdaad te beschouwen als α-aethyltetrahydrofuraan en het onverzadigde oxyde C_6H_8O van FAUCONNIER als α-vinyldihydrofuraan:



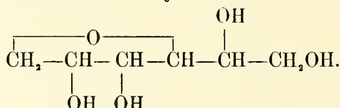
De plaats van de dubbele binding hierin laat nu geen twijfel over. Daar de stof optisch actief is, moet er een asymmetrisch koolstofatoom in voorkomen; een formule als b.v.



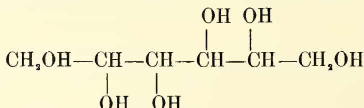
zou daaraan niet voldoen, zooals ook door WINDAUS is betoogd.

Daar het α-vinyldihydrofuraan ontstaat uit mannitaantetraformiaat, is het thans mogelijk een structuurformule voor de anhydriden van het manniet, nl. het mannitaan en het isomannide, op te stellen.

Voor het mannitaan komen wij dan tot de formule:



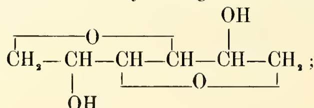
In verband met de ruimteformule van het manniet:



ziet men, dat, zoodra de oxyde-ring wordt gevormd tusschen de C-atomen 1 en 4, de OH-groepen aan 2 en 3 aan ééne zijde komen te liggen. Ook bevat het molecuul nog twee naast elkaar gelegen OH-groepen aan 5 en 6 (volmaakt in overeenstemming met de pyrogene ontleding van het tetraformiaat, waarbij mierenzuur en kooldioxyde van naast elkaar liggende OH-groepen wordt afgesplitst) zoodat hier dus gelegenheid moet zijn tot de vorming van een diacetonverbinding. Deze werd inderdaad verkregen als een kleurlooze, in glanzende blaadjes kristalliseerende stof, Smpt. 155° (analyse C 58.83, H 8.38; ber. C 59.0 H 8.2).

Tevens zal mannitaan het geleidingsvermogen van boorzuur sterk moeten doen toenemen [1]).

Voor het tweede anhydride, het isomannide, komt men dan door de vorming van een tweede oxyde-ring tot de formule



[1]) BÖESEKEN, Rec. 40, 553 (1921).

de OH-groepen staan hier 2.5; er zal dus geen acetonderivaat gevormd kunnen worden en evenmin zal het geleidingsvermogen van boorzuur er door worden verhoogd. Inderdaad werd bij behandeling met aceton en 1°/₀ zoutzuur het isomannide onveranderd teruggewonnen. Het resultaat van de metingen van het geleidingsvermogen vindt men in onderstaande tabel:

Capaciteit van het vat 0.4106.
Geleidingsvermogen boorzuur 0.5 mol/Liter $30 \times 10^{-6} = K_3$.

	In water			In boorzuur-opl.			$K_1 - (K_2 + K_3)$.
	A.	W.	$K_2 \times 10^{-6}$	A.	W.	$K_1 \times 10^{-6}$	
Manniet	500	5660	72.5	500	1037	396	294
Mannitaan	500	3240	126.8	500	440	933	776
Isomannide				480	11000	34.4	4.4

De concentraties waren 0,2 mol./Liter.

Na aftrek van het geleidingsvermogen voor water 3×10^{-6}, vinden wij dus voor isomannide een zeer kleine, geheel te verwaarloozen verhooging van het geleidingsvermogen, terwijl die voor mannitaan ruim $2^1/_2$ maal die van het manniet overtreft.

De structuur van het onverzadigde oxyde C_6H_8O is dus opgehelderd, terwijl voor mannitaan eveneens de aangegeven formule is bewezen en die voor isomannide uitermate waarschijnlijk gemaakt.

Utrecht, Org. Chem. Labor. der Universiteit.

Scheikunde. — F. A. H. SCHREINEMAKERS: *„In-, mono- en divariante evenwichten".* XXII.

Evenwichten van n komponenten in n + 1 phasen, als de hoeveelheid van één der komponenten tot nul nadert. De invloed van een nieuwe stof op een invariant evenwicht.

Voor het evenwicht:

$$E = F_1 + F_2 + \ldots + F_{n+1} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

van n komponenten in $n+1$ phasen gelden, zooals wij vroeger gezien hebben, de vergelijkingen:

$$Z_i - x_i \frac{\partial Z_i}{\partial x_i} - y_i \frac{\partial Z_i}{\partial y_i} - \ldots = K \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

waarin

$$i = 1, 2, \ldots (n+1)$$

en verder

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_2}{\partial x_2} = \ldots = \frac{\partial Z_{n+1}}{\partial x_{n+1}} = K_x \\ \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Z_2}{\partial y_2} = \ldots = \frac{\partial Z_{n+1}}{\partial y_{n+1}} = K_y \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

waarbij nog de overeenkomstige vergelijkingen voor de veranderlijken $z_1\, z_2 \ldots u_1\, u_2 \ldots$ enz. moeten gevoegd worden. Zooals uit het aantal vergelijkingen (nl. $n^2 + n$) en het aantal veranderlijken (nl. $n^2 + n + 1$) blijkt, is dit evenwicht monovariant; in het P,T-diagram stellen wij het voor door eene kurve, die wij E noemen.

Als in dit evenwicht E alle phasen met constante samenstelling samen slechts $n-1$ der n komponenten bevatten, zoodat in deze phasen één der komponenten, b.v. X ontbreekt, dan kan in de phasen met veranderlijke samenstelling de hoeveelheid van dezen komponent X tot nul naderen.

Het evenwicht E gaat dan over in een evenwicht, dat wij $E(x=0)$ noemen, dat uit $n-1$ komponenten in $n+1$ phasen bestaat, en dus invariant is; het wordt in het P,T-diagram dus voorgesteld door een punt, dat wij $i(x=0)$ zullen noemen. Dit punt is dus het invariante eind- of beginpunt van kurve E.

Daar wij de hoeveelheid van den komponent X tot nul laten naderen, stellen wij weer:

$$Z_1 = Z'_1 + RTx_1 \log x_1 \qquad Z_2 = Z'_2 + RTx_2 \log x_2 \quad . \quad (4)$$

enz. Op overeenkomstige wijze als vroeger vinden wij nu:

$$H_i\, dT - V_i\, dP + RTx_i + y_i\, d\left(\frac{\partial Z'}{\partial y}\right)_i + \ldots = -dK \quad . \quad (5)$$

$$i = 1, 2, \ldots . (n+1)$$

$$x_2 = \mu_2\, x_1 \qquad x_3 = \mu_3\, x_1 \ldots . x_{n+1} = \mu_{n+1}\, x_1 \; . \; . \; . \quad (6)$$

$$d\frac{\partial Z'_1}{\partial y_1} = d\frac{\partial Z'_2}{\partial y_2} = \ldots . = d\frac{\partial Z'_{n+1}}{\partial y_{n+1}} = dK_y \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Bij deze vergelijkingen (7) moeten nog de overeenkomstige vergelijkingen voor de veranderlijken $z_1\, z_2 \ldots\; u_1\, u_2 \ldots$ enz. worden gevoegd. Het teeken d geeft aan, dat naar alle veranderlijken gedifferentieerd moet worden.

Wij tellen nu de $n+1$ vergelijkingen (5) samen, na de eerste met λ_1, de tweede met λ_2, enz. vermenigvuldigd te hebben. Wij krijgen dan:

$$\left.\begin{array}{l} \Sigma(\lambda H) . dT - \Sigma(\lambda V) . dP + RT\, \Sigma(\lambda x) + \Sigma(\lambda y)\, dK_y + \\ + \Sigma(\lambda z) . dK_z + \ldots . = -\Sigma(\lambda) . dK \end{array}\right\} . \quad (8)$$

Wij stellen nu:

$$\left.\begin{array}{lll} \Sigma(\lambda) = 0 & \text{of} & \lambda_1 + \lambda_2 + \ldots . + \lambda_{n+1} = 0 \\ \Sigma(\lambda x) = 0 & \text{of} & \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + \ldots + \lambda_{n+1}\, x_{n+1} = 0 \\ \Sigma(\lambda y) = 0 & \text{of} & \lambda_1 y_1 + \lambda_2 y_2 + \ldots + \lambda_{n+1}\, y_{n+1} = 0 \end{array}\right\} \; . \; . \quad (9)$$

enz., maar *niet* $\Sigma(\lambda H)$ en $\Sigma(\lambda V)$.

Wij hebben dan n vergelijkingen, zoodat de n verhoudingen tusschen $\lambda_1\, \lambda_2 \ldots \lambda_{n+1}$ bepaald zijn. De reactie:

$$\lambda_1 F_1 + \lambda_2 F_2 + \ldots . + \lambda_{n+1}\, F_{n+1} = 0 \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

die in het monovariante evenwicht E kan optreden, als de hoeveelheid van den komponent X oneindig klein is, is dus eveneens bepaald. Wij zullen dit evenwicht, dat uiterst weinig van $E\,(x = o)$ verschilt, het evenwicht E ($Lim\; x = o$) of kortweg het evenwicht $E\,(x)$ noemen. Met behulp van (9) gaat (8) nu over in:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_x = \frac{\Sigma(\lambda H)}{\Sigma(\lambda V)} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

waarin $\lambda_1\, \lambda_2 \ldots$ bepaald zijn door (9).

De richting der raaklijn aan kurve E in haar invariant begin- of eindpunt $i\,(x = o)$ is dus door (11) bepaald. De betrekking (7) (XIX) gaat dus ook door, als de hoeveelheid van een der komponenten tot nul nadert.

Wij stellen nu:

$$\left.\begin{array}{lll} \Sigma(\lambda)=0 & \text{dus} & \lambda_1+\lambda_2+\ldots+\lambda_{n+1}=0 \\ \Sigma(\lambda y)=0 & ,, & \lambda_1 y_1+\lambda_2 y_2+\ldots+\lambda_{n+1}\, y_{n+1}=0 \\ \Sigma(\lambda z)=0 & ,, & \lambda_1 z_1+\lambda_2 z_2+\ldots+\lambda_{n+1}\, z_{n+1}=0 \\ \ldots & & \ldots \\ \Sigma(\lambda V)=0 & ,, & \lambda_1 V_1+\lambda_2 V_2+\ldots+\lambda_{n+1}\, V_{n+1}=0 \end{array}\right\} \quad . \quad (12)$$

maar *niet* $\Sigma(\lambda x)$ en $\Sigma(\lambda H)$. De n verhoudingen tusschen $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots \lambda_{n+1}$ zijn dan weer bepaald.

Deze verhoudingen bepalen nu de isovolumetrische reactie in het invariante evenwicht $E(x=o)$.

Uit (8) volgt nu:

$$(dT)_x = -\frac{RT\, \Sigma(\lambda x)_V}{\Sigma(\lambda H)_V} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

waarin de index V aangeeft, dat $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots \lambda_{n+1}$ berekend moeten worden uit (12), dus uit de isovolumetrische reactie.

Wij kunnen ook:

$$\left.\begin{array}{lll} \Sigma(\lambda)=0 & \text{dus} & \lambda_1+\lambda_2+\ldots+\lambda_{n+1}=0 \\ \Sigma(\lambda y)=0 & ,, & \lambda_1 y_1+\lambda_2 y_2+\ldots+\lambda_{n+1}\, y_{n+1}=0 \\ \Sigma(\lambda z)=0 & ,, & \lambda_1 z_1+\lambda_2 z_2+\ldots+\lambda_{n+1}\, z_{n+1}=0 \\ \ldots & & \ldots \\ \Sigma(\lambda H)=0 & ,, & \lambda_1 H_1+\lambda_2 H_2+\ldots+\lambda_{n+1}\, H_{n+1}=0 \end{array}\right\} . \quad (14)$$

stellen, maar *niet* $\Sigma(\lambda x)$ en $\Sigma(\lambda V)$. De verhoudingen tusschen $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots \lambda_{n+1}$ zijn dus eveneens bepaald, en daardoor dus ook de isentropische reactie, die in het invariante evenwicht $E(x=0)$ kan optreden. Uit (8) volgt nu:

$$(dP)_x = \frac{RT\, \Sigma(\lambda x)_H}{\Sigma(\lambda V)_H} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (15)$$

waarin de index H aangeeft, dat $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots \lambda_{n+1}$ berekend moeten worden uit de isentropische reactie, dus uit (14).

Uit (11), (13) en (15) volgt nu de betrekking:

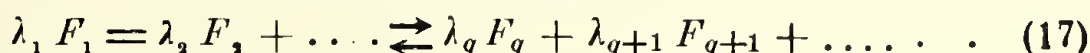
$$\Sigma(\lambda V) \,.\, \Sigma(\lambda H)_V \,.\, \Sigma(\lambda x)_H + \Sigma(\lambda H) \,.\, \Sigma(\lambda V)_H \,.\, \Sigma(\lambda x)_V = 0 \quad (16)$$

Terwijl uit (11) de richting van de raaklijn aan kurve E in het punt $i\,(x=0)$ volgt, bepaalt (13) of deze kurve van dit punt uit naar hoogere of lagere temperaturen en (15) of zij van dit punt uit naar hoogere of lagere drukken gaat.

Men kan dit alles ook op de volgende wijze uitdrukken. Voegt men aan een invariant evenwicht een nieuwe stof toe, dan wordt het monovariant; de verdeeling van deze stof tusschen de verschil-

lende phasen is bepaald door (6). Door (13) wordt bepaald of de temperatuur daarbij rijst of daalt, door (15) of de druk toe of afneemt.

Wij schrijven de isovolumetrische reactie:



$$\lambda_1 F_1 = \lambda_2 F_2 + \ldots \rightleftarrows \lambda_q F_q + \lambda_{q+1} F_{q+1} + \ldots \qquad (17)$$

waarin alle reactiecoëfficienten positief zijn genomen. Wij hebben nu:

$$\Sigma(\lambda H)_V = \lambda_q H_q + \lambda_{q+1} H_{q+1} + \ldots - \lambda_1 H_1 - \lambda_2 H_2 - \ldots$$

$$\Sigma(\lambda x)_V = \lambda_q x_q + \lambda_{q+1} x_{q+1} + \ldots - \lambda_1 x_1 - \lambda_2 x_2 - \ldots$$

Wij nemen nu aan dat wij reactie (17) zoo hebben geschreven dat zij bij warmtetoevoer van links naar rechts verloopt; $\Sigma(\lambda H)_V$ is dus positief. Om het teeken van $\Sigma(\lambda x)_V$ te bepalen moet men nu $\lambda_1\, \lambda_2 \ldots$ uit (12) oplossen en de verdeeling van de nieuwe stof tusschen de verschillende phasen kennen; deze is uit (6) te vinden.

In sommige gevallen is het teeken van $\Sigma(\lambda x)_V$ echter ook zonder deze berekeningen dadelijk bekend. Treedt de nieuwe stof b.v. alleen op in een of meer der phasen, die in (17) bij warmtetoevoer ontstaan, dus in $F_q\, F_{q+1} \ldots$, dan is $x_1 = 0$ $x_2 = 0 \ldots x_{q-1} = 0$ en is $\Sigma(\lambda x)_V$ dus positief. Uit (13) volgt dan dat $(dT)_x$ negatief is.

Treedt de nieuwe stof echter alleen op in een of meer der phasen, die in (17) bij warmte-afvoer ontstaan, dan zijn $x_q\, x_{q+1} \ldots$ nul, zoodat $\Sigma(\lambda x)_V$ negatief is. Uit (13) volgt dan dat $(dT)_x$ positief is.

Treedt de nieuwe stof echter in beide groepen van phasen op, dan kan alleen eene nadere berekening over het teeken van $\Sigma(\lambda x)_V$ en dus ook van $(dT)_x$ beslissen.

Wij stellen nu de isentropische reactie eveneens door:



$$\lambda_1 F_1 + \lambda_2 F_2 + \ldots \rightleftarrows \lambda_q F_q + \lambda_{q+1} F_{q+1} + \ldots \qquad (18)$$

voor. Men bedenke echter dat $\lambda_1\, \lambda_2 \ldots$ nu niet uit (12) maar uit (14) opgelost moeten worden. $\lambda_1\, \lambda_2 \ldots$ zullen in (18) dus niet alleen andere waarden hebben dan in (17), maar een of meer van hen kunnen ook andere teekens hebben, zoodat zij in (18) van het eene lid naar het andere moeten overgebracht worden. Wij hebben nu:

$$\Sigma(\lambda V)_H = \lambda_q V_q + \lambda_{q+1} V_{q+1} + \ldots - \lambda_1 V_2 - \lambda_2 V_2 - \ldots$$

$$\Sigma(\lambda x)_H = \lambda_q x_q + \lambda_{q+1} x_{q+1} + \ldots - \lambda_1 x_1 - \lambda_2 x_2 - \ldots$$

Wij nemen nu aan dat reactie (18) zoo is geschreven, dat zij van links naar rechts onder volumentoename verloopt; $\Sigma(\lambda V)_H$ is dus positief. Treedt de nieuwe stof nu alleen op in een of meer der phasen, die bij volumentoename ontstaan, dan is dus $\Sigma(\lambda x)_H$ positief en volgens (15) dus ook $(dP)_x$.

Treedt de nieuwe stof echter alleen op in een of meer der phasen, die bij volumenafname ontstaan, dan is $\Sigma(\lambda x)_H$ en dus ook $(dP)_x$ negatief.

Wij kunnen hieruit de volgende regels afleiden:

voegt men aan een invariant evenwicht $E(x=0)$ een nieuwe stof toe, dan ontstaat een monovariant evenwicht E, dat wij in een P,T-diagram door een kurve E voorstellen;

treedt de nieuwe stof alleen op in een of meer der phasen, die bij de isovolumetrische reactie bij toevoer (afvoer) van warmte ontstaan, dan wordt de temperatuur verlaagd (verhoogd); kurve E gaat dus van uit haar invariant beginpunt naar lagere (hoogere) temperaturen;

treedt de nieuwe stof alleen op in een of meer der phasen, die bij de isentropische reactie onder volumentoename (-afname) ontstaan, dan wordt de druk verhoogd (verlaagd); kurve E gaat dus van uit haar invariant beginpunt naar hoogere (lagere) drukken.

In enkele gevallen kan men ook op de volgende wijze iets afleiden over de richting van kurve E in haar invariant beginpunt. Wij nemen aan dat de nieuwe stof, die men aan het invariante evenwicht:

$$E(x=0) = F_1 + F_2 + \ldots + F_q + F_{q+1} + \ldots + F_{n+1}$$

toevoegt, alleen optreedt in de phasen $F_{q+1} \ldots F_{n+1}$, en dus niet in $F_1, F_2 \ldots F_q$. Dit is zeker zoo, als $F_1 \ldots F_q$ phasen van onveranderlijke samenstelling zijn. Neemt men nu uit het evenwicht E de phasen $F_{q+1} \ldots F_{n+1}$ weg, dan houdt men een plurivariant evenwicht $F_1 \ldots F_q$ over; dit wordt in het P,T-diagram door een plurivariant veld voorgesteld. Daar kurve E in dit veld moet liggen, volgt hieruit het boven gezegde.

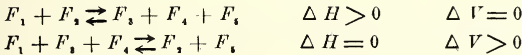
In het bijzondere geval, dat de nieuwe stof maar in één der phasen optreedt, valt kurve E dus samen met een der monovariante evenwichten van het evenwicht $E(x=0)$.

Alvorens deze beschouwingen op enkele gevallen toe te passen, wil ik eerst nog op enkele punten wijzen, die reeds vroeger zijn besproken. Als wij van de isovolumetrische en de isentropische reactie de verhouding der coefficienten $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots$ kennen en tevens in welke richting deze reacties bij warmtetoevoer of bij volumevergrooting verloopen, dan zullen wij zeggen dat deze reacties quantitatief bekend zijn. Kent men echter alleen de teekens van $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots$ en tevens weer in welke richting de reacties bij warmtetoevoer of bij volumenvergrooting verloopen, dan zullen wij zeggen dat de reacties qualitatief bekend zijn. Men weet dan alleen, welke phasen aan de eene en welke aan de andere zijde van het reactieteeken staan.

Kent men van elke phase van het invariante evenwicht $E(x=0)$ de entropie, het volumen en de samenstelling, dan kan men met behulp van (12) en (14) de isovolumetrische en isentropische reactie quantitatief bepalen. Men kan dus de richting der verschillende monovariante kurven in het P,T-diagram juist teekenen; wij noemen het een quantitatief P,T-diagram.

Kent men beide reacties alleen qualitatief, dan kan men alleen bepalen of de monovariante kurven van af het invariante punt naar hoogere of lagere temperaturen en naar hoogere of lagere drukken gaan; maar hun ligging ten opzichte van elkaar is dan nog onbepaald; wij noemen dit een qualitatief P,T-diagram.

Wij nemen als voorbeeld de reacties:



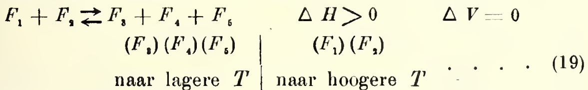
$$F_1 + F_2 \rightleftarrows F_3 + F_4 + F_5 \qquad \Delta H > 0 \qquad \Delta V = 0$$
$$F_1 + F_3 + F_4 \rightleftarrows F_2 + F_5 \qquad \Delta H = 0 \qquad \Delta V > 0$$

een ternair invariant evenwicht.

De eerste is, volgens de aanname $\Delta V = 0$, de isovolumetrische reaktie en verloopt, volgens de aanname $\Delta H > 0$, van links naar rechts onder warmtetoevoer.

Uit $\Delta H = 0$ en $\Delta V > 0$ blijkt dat de tweede de isentropische reactie is en dat van links naar rechts het volumen toeneemt.

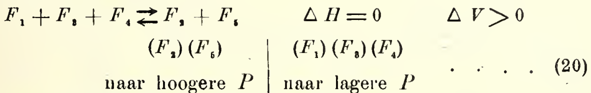
Volgens onze vroegere beschouwingen hebben wij nu:



$$F_1 + F_2 \rightleftarrows F_3 + F_4 + F_5 \qquad \Delta H > 0 \qquad \Delta V = 0$$

(19)		
$(F_3)(F_4)(F_5)$	$(F_1)(F_2)$	
naar lagere T	naar hoogere T	. . . . (19)

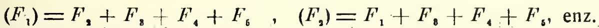
van verder hebben wij:



$$F_1 + F_3 + F_4 \rightleftarrows F_2 + F_5 \qquad \Delta H = 0 \qquad \Delta V > 0$$

$(F_2)(F_5)$	$(F_1)(F_3)(F_4)$	
naar hoogere P	naar lagere P	. . . . (20)

Volgens onze vroegere notatie is hierin



$$(F_1) = F_2 + F_3 + F_4 + F_5 \quad , \quad (F_2) = F_1 + F_3 + F_4 + F_5, \text{ enz.}$$

Wij kennen het P,T-diagram nu qualitatief; wij weten nl. dat van uit het invariante punt kurve (F_1) naar hoogere T en lagere P gaat; kurve (F_2) naar hoogere T en tevens naar hoogere P, enz.

Omgekeerd kan men uit een qualitatief P,T-diagram ook de qualitatieve isovolumetrische en isentropische reactie vinden. Weet men b.v. dat de kurven (F_1) en (F_2) naar hoogere en (F_3) (F_4) en (F_5) naar lagere temperaturen gaan, dan behoeft men (19) maar in omgekeerde richting, nl. van beneden naar boven op te stellen, om de isovolumetrische reactie te vinden.

Weet men dat (F_2) en (F_5) naar hoogere en (F_1) (F_3) en (F_4) naar lagere drukken gaan, dan vindt men dadelijk, door (20) in omgekeerde richting op te stellen, de isentropische reactie.

Wij zullen deze beschouwingen eerst toepassen op een eenvoudig geval nl. op de toevoeging van een nieuwe stof aan het invariante unaire evenwicht $E(x=0) = F + L + G$. Het P,T-diagram kan tot twee typen behooren; neemt nl. bij het smelten van de vaste stof het volumen af, dan geldt fig. 1; neemt het volumen toe, dan geldt fig. 2. De velden, waarin de phasen F, L en G optreden, zijn door dezelfde letters, maar omcirkeld aangegeven; de kurven zijn voorgesteld door (F), (L) en (G); volgens onze notatie is $(F) = L + G$, enz.

Voegt men aan $E(x=0)$ een nieuwe stof toe, die alleen in de vloeistof optreedt, dan ontstaat het monovariante evenwicht $E = F + L + G$; neemt men hieruit L weg, dan houdt men het evenwicht $F + G = (L)$ over.

Kurve E valt in fig. 1 en 2 dus met kurve (L) van het invariante unaire evenwicht $E(x=0)$ samen.

Voegt men een vluchtige stof toe, dan moet men uit het mono-

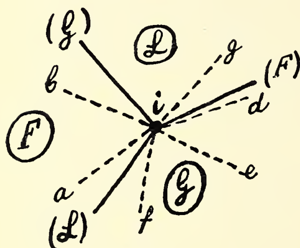


Fig. 1.

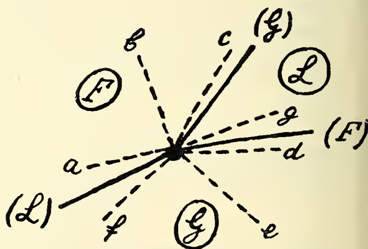


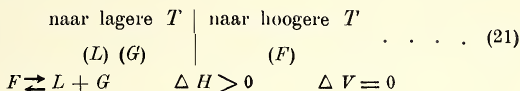
Fig. 2.

variante evenwicht de phasen L en G wegnemen, zoodat men alleen F over houdt. Kurve E moet dus in het veld F liggen, zooals b.v. ia, ib en ic in de fig. 1 en 2.

Voegt men een niet-vluchtige stof toe, die echter met F mengkristallen geeft, dan moet men uit het evenwicht E de phasen F en L wegnemen, zoodat alleen de damp G overblijft. Kurve E moet dus in het veld G liggen.

Wij kunnen deze uitkomsten ook krijgen door gebruik te maken van de qualitatieve isovolumetrische en isentropische reactie, die

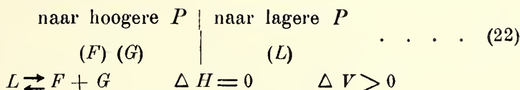
wij gemakkelijk uit fig. 1 en 2 kunnen afleiden. Uit de ligging der kurven in fig. 1 volgt:



$$\begin{array}{c|c} \text{naar lagere } T & \text{naar hoogere } T \\ (L)\ (G) & (F) \end{array} \quad \ldots\ldots \quad (21)$$

$$F \rightleftarrows L + G \qquad \Delta H > 0 \qquad \Delta V = 0$$

en



$$\begin{array}{c|c} \text{naar hoogere } P & \text{naar lagere } P \\ (F)\ (G) & (L) \end{array} \quad \ldots\ldots \quad (22)$$

$$L \rightleftarrows F + G \qquad \Delta H = 0 \qquad \Delta V > 0$$

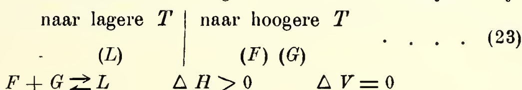
zoodat de beide reacties qualitatief bekend zijn.

Wij voegen nu aan dit evenwicht $E(x=0) = F + L + G$ eene stof toe, die alleen in de vloeistof optreedt. Daar L in de isovolumetrische reactie (21) rechts van het reactieteeken staat, wordt dus, volgens onze regels, de T verlaagd; daar L in de isentropische reactie (22) links van het reactieteeken staat, wordt dus de druk eveneens verlaagd.

Kurve E gaat dus in fig. 1 van uit punt i naar lagere T en P; dit is in overeenstemming met het boven afgeleide, dat kurve E in dit geval met kurve (L) samenvalt.

Voegt men een vluchtige stof toe, dan treedt deze op in L en G. Daar deze beide phasen in (21) rechts van het reactieteeken staan, wordt dus de T verlaagd. Daar L en G in (22) aan verschillende zijden van het reactieteeken staan, kan de druk zoowel verhoogd als verlaagd worden. Kurve E kan dus voorgesteld worden door ia of ib in fig. 1. Welk dezer kurven in een bepaald geval zal optreden kan op deze wijze niet worden afgeleid; wij kunnen dat, zooals wij verder zullen zien, wel met behulp der quantitatieve reacties.

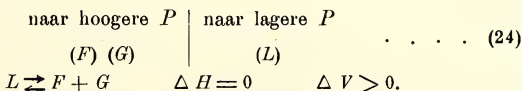
Om de qualitatieve reacties uit fig. 2 af te leiden, schrijven wij:



$$\begin{array}{c|c} \text{naar lagere } T & \text{naar hoogere } T \\ (L) & (F)\ (G) \end{array} \quad \ldots\ldots \quad (23)$$

$$F + G \rightleftarrows L \qquad \Delta H > 0 \qquad \Delta V = 0$$

en



$$\begin{array}{c|c} \text{naar hoogere } P & \text{naar lagere } P \\ (F)\ (G) & (L) \end{array} \quad \ldots\ldots \quad (24)$$

$$L \rightleftarrows F + G \qquad \Delta H = 0 \qquad \Delta V > 0.$$

Voegt men nu een nieuwe stof toe, die in L en G optreedt, dan vindt men dat kurve E in fig. 2 door ia, ib of ic kan voorgesteld worden.

Uit het vorige blijkt, dat men door eenvoudige beschouwingen uit het qualitatieve P,T-diagram van een invariant evenwicht $E(x=0)$ in sommige gevallen reeds een en ander over de richting van kurve E kan afleiden. Kent men echter de quantitatieve reacties, dan kan men niet alleen het quantitatieve P,T-diagram voor het evenwicht $E(x=0)$, maar ook $(dT)_x$ en $(dP)_x$ voor het evenwicht E afleiden en dus de richting van kurve E nauwkeurig bepalen.

Stelt men entropie en volumen van F door H en V, van L door H_1 en V_1 en van G door H_2 en V_2 voor, en neemt men aan dat de stof onder volumenafname smelt, dan heeft men:

$$H_2 > H_1 > H \quad \text{en} \quad V_2 > V > V_1 \quad \ldots\ldots \quad (25)$$

Wij schrijven de isovolumetrische reactie:

$$F + \lambda_1 L + \lambda_2 G = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (26)$$

Daar nu volgens (12):

$$1 + \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad \text{en} \quad V + \lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2 = 0 \quad \ldots \quad (27)$$

is volgt:

$$\lambda_1 = -\frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} \quad \text{en} \quad \lambda_2 = -\frac{V - V_1}{V_2 - V_1} \quad \ldots \quad (28)$$

zoodat λ_1 en λ_2 beide negatief zijn. In plaats van (26) schrijven wij nu:

$$F \rightleftarrows \lambda_1 L + \lambda_2 G \quad \ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

waarin

$$\lambda_1 = \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} \quad \text{en} \quad \lambda_2 = \frac{V - V_1}{V_2 - V_1} \quad \ldots\ldots \quad (30)$$

en

$$\Sigma(\lambda H)_V = \lambda_1 H_1 + \lambda_2 H_2 - H \quad \ldots\ldots \quad (31)$$

Men kan nu aantoonen dat $\Sigma(\lambda H)_V$ in het algemeen positief is, zoodat de isovolumetrische reactie (29) van links naar rechts verloopt bij warmtetoevoer.

Op overeenkomstige wijze vindt men voor de isentropische reactie:

$$\mu_1 L \rightleftarrows F + \mu_2 G \quad \ldots\ldots\ldots \quad (32)$$

en

$$\Sigma(\lambda V)_H = V + \mu_2 V_2 - \mu_1 V_1$$

waarin

$$\mu_1 = \frac{H_2 - H}{H_2 - H_1} \quad \text{en} \quad \mu_2 = \frac{H_1 - H}{H_2 - H_1} \quad \ldots\ldots \quad (33)$$

zoodat μ_1 en μ_2 beide positief zijn.

Daar $\Sigma(\lambda V)_H$ positief is, verloopt reactie (32) van links naar rechts onder volumentoename.

Met behulp van reactie (29) en (32) kan men nu, zooals in vorige

mededeelingen is besproken, het P,T-diagram quantitatief afleiden; men vindt dan fig. 1.

Wij voegen nu een nieuwe stof toe, die alleen in de vloeistof optreedt. Noemt men zijn concentratie x_1 dan heeft men:

$$\Sigma\,(\lambda x)_V = \lambda_1 x_1 \quad \text{en} \quad \Sigma\,(\lambda x)_H = -\,\mu_1 x_1$$

zoodat volgens (13) en (15):

$$(dT)_x = \frac{-RT\,\lambda_1 x_1}{\Sigma\,(\lambda H)_V} \quad \text{en} \quad (dP)_x = \frac{-RT\,\mu_1 x_1}{\Sigma\,(\lambda V)_H} \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Kurve E gaat in fig, 1 dus van uit punt i naar lagere P en T. Uit (33) volgt:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_x = \frac{\mu_1}{\lambda_1}\cdot\frac{-H+\lambda_2 H_2+\lambda_1 H_1}{V+\mu_2 V_2-\mu_1 V_1} = \frac{H_2-H}{V_2-V} \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Hieruit blijkt dat kurve E in fig. 1 met kurve (L) samenvalt. Men kan (34) ook dadelijk vinden met behulp van (9) en (11). Wij stellen nl.:

$$\Sigma\,(\lambda) = 1 + \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad \text{en} \quad \Sigma\,(\lambda x) = \lambda_1 x_1 = 0$$

zoodat: $\lambda_1 = 0$ en $\lambda_2 = -1$. Hieruit volgt:

$$\Sigma\,(\lambda H) = H - H_2 \quad \text{en} \quad \Sigma\,(\lambda V) = V - V_2,$$

dus voor (11) dezelfde waarde als in (34).

Treedt de nieuwe stof in vloeistof en damp op met de concentraties x_1 en x_2 dan heeft men:

volgens (29): $\qquad \Sigma\,(\lambda x)_V = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2$

en volgens (32): $\qquad \Sigma\,(\lambda x)_H = -\,\mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$

zoodat $(dT)_x$ en $(dP)_x$ weer bekend zijn. Men ziet dat $(dT)_x$ negatief is, maar dat $(dP)_x$ zoowel positief als negatief kan zijn. Kurve E kan in fig. 1 dus liggen, als ia of ib.

Stelt men:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{H_2-H}{H_1-H} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

dan is

$$\Sigma\,(\lambda x)_H = \mu_2\,(x_2 - K x_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

waarin, volgens (35), $K > 1$ is.

Men vindt nu:

voor $\frac{x_2}{x_1} > K$ is $(dP)_x > 0$; kurve E gaat dus van punt i naar hoogere drukken;

voor $\frac{x_2}{x_1} < K$ is $(dP)_x < 0$; kurve E gaat dus van punt i naar

lagere drukken.

Is b.v. $K = 5$, dan moet de concentratie van de nieuwe stof in den damp dus minstens 5 maal zoo groot zijn als in de vloeistof, opdat kurve E van i uit naar hoogere drukken gaat.

Om de richting van kurve E te bepalen lossen wij volgens (9) λ_1 en λ_2 op uit:

$$1 + \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad \text{en} \quad \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 = 0$$

(11) gaat dan over in:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_x = \frac{x_2 (H_1 - H) - x_1 (H_2 - H)}{x_2 (V_1 - V) - x_1 (V_2 - V)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

waardoor de richting van kurve E bepaald is. Deze richting is, zooals uit (37) volgt, afhankelijk van de verdeeling $(x_2 : x_1)$ van de nieuwe stof tusschen gas en vloeistof. Ook volgt uit (37) dat kurve E tusschen de kurven (L) en (G) moet liggen.

Wij voegen nu een nieuwe stof toe, die met F mengkristallen vormt, maar niet in den damp optreedt. Stelt men haar concentratie in F en L door x en x_1 voor, dan volgt uit (29) en (32):

$$\Sigma (\lambda x)_V = \lambda_1 x_1 - x \quad \text{en} \quad \Sigma (\lambda x)_H = x - \mu_1 x_1$$

dus:

$$(dT)_x = \frac{RT (x - \lambda_1 x_1)}{\Sigma (\lambda H)_V} \quad \text{en} \quad (dP)_x = \frac{RT (x - \mu_1 x_1)}{\Sigma (\lambda V)_H} \quad . \quad . \quad (39)$$

Uit (30) en (33) blijkt dat $\lambda_1 < 1$ en $\mu_1 > 1$ is, maar tevens dat λ_1 slechts zeer weinig van 1 verschilt. Uit (39) volgt:

$$\text{voor } \frac{x}{x_1} > \mu_1 \quad \text{is} \quad (dT)_x > 0 \quad \text{en} \quad (dP)_x > 0;$$

Kurve E ligt dan, b.v. zooals kurve id in fig. 1

$$\text{voor } \mu_1 > \frac{x}{x_1} > \lambda_1 \quad \text{is} \quad (dT)_x > 0 \quad \text{en} \quad (dP)_x < 0;$$

Kurve E ligt dan, b.v. zooals kurve ie in fig. 1

$$\text{voor } \frac{x}{x_1} < \lambda_1 \quad \text{is} \quad (dT)_x < 0 \quad \text{en} \quad (dP)_x < 0;$$

Kurve E ligt dan, b.v. zooals kurve if in fig. 1.

Om de richting van kurve E te bepalen nemen wij volgens (9):

$$\Sigma (\lambda) = 1 + \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad \text{en} \quad \Sigma (\lambda x) = x + \lambda_1 x_1 = 0.$$

Met de hieruit volgende waarde van λ_1 en λ_2 vindt men voor (11):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{x_1 (H_2 - H) - x (H_2 - H_1)}{x_1 (V_2 - V) - x (V_2 - V_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

zoodat de richting van kurve E bepaald is. Tevens blijkt uit (39) dat E tusschen de kurven (F) en (L) moet liggen.

Wij zullen ten slotte aannemen dat de nieuwe stof zich over de drie phasen verdeelt; wij noemen haar concentratie in $F\,L$ en G x x_1 en x_2. Wij hebben nu volgens (29) en (32):

$$\Sigma\,(\lambda x)_V = -\,x + \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 \quad \text{en} \quad \Sigma\,(\lambda x)_H = x - \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$$

waarin $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$ en $\mu_1 = 1 + \mu_2$, zoodat $(dT)_x$ en $(dP)_x$ bekend zijn.

Wij stellen nu:

$$\Sigma\,(\lambda x)_V = r \quad \text{en} \quad \Sigma\,(\lambda x)_H = s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Daar men, welke waarde r en s ook hebben, aan (41) kan voldoen door positieve waarden van x x_1 en x_2, zoo volgt dat kurve E van uit punt i in iedere richting kan gaan. Zij kan dus niet alleen in een der velden F en G liggen, maar ook zooals bv. kurve ig in het veld L. Haar ligging hangt natuurlijk af van de verdeeling van de nieuwe stof tusschen de drie phasen.

Dezelfde beschouwingen als voor fig. 1 gelden ook voor fig. 2; wij moeten hiervoor echter het optreden van kurve ic nog nader onderzoeken. In plaats van (25) hebben wij voor fig. 2:

$$H_2 > H_1 > H \quad \text{en} \quad V_2 > V_1 > V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

Daar λ_2 volgens (30) nu negatief is, gaat de isovolumetrische reactie nu over in:

$$F + \lambda_2\, G \rightleftarrows \lambda_1 L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

waarin

$$\lambda_1 = \frac{V_2 - V}{V_2 - V_1} \quad \text{en} \quad \lambda_2 = \frac{V_1 - V}{V_2 - V_1}$$

zoodat

$$\Sigma\,(\lambda H) = \lambda_1 H_1 - H - \lambda_2 G$$

in het algemeen positief is; reactie (43) verloopt dus bij warmtetoevoer van links naar rechts.

Voegt men nu een nieuwe stof toe, die in vloeistof en damp optreedt, dan heeft men: $\Sigma\,(\lambda x)_V = \lambda_1 x_1 - \lambda_2 x_2$. Opdat $(dT)_x$ positief zij, moet $\Sigma(\lambda x)_V$ negatief zijn, dus:

$$\frac{x_2}{x_1} > \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad \text{of} \quad \frac{x_2}{x_1} > \frac{V_2 - V}{V_1 - V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

Daar $V_2 - V$ in het algemeen duizenden malen grooter is dan $V_1 - V$ kan kurve ic dus alleen optreden in het zeer bijzondere geval, dat de concentratie van de nieuwe stof in den damp duizendenmalen grooter is dan in de vloeistof.

Wij kunnen enkele der vorige afleidingen op de volgende wijze samenvatten.

Voegt men aan een invariant unair evenwicht $E(x=0) = F + L + G$ een nieuwe stof toe, dan ontstaat een evenwicht $E = F + L + G$, dat in het P, T-diagram wordt voorgesteld door eene kurve E; deze begint in het invariante punt i van het evenwicht $E(x = 0)$.

Treedt de nieuwe stof alleen op in de vloeistof, dan valt kurve E samen met kurve $(L) = F + G$ van het stelsel $E(x = 0)$.

Treedt de nieuwe stof in vloeistof en damp op, dan ligt kurve E in het veld F; haar richting wordt bepaald door de verdeeling van de nieuwe stof tusschen damp en vloeistof. Een kurve, zooals ic in fig. 2, kan echter slechts onder zeer bijzondere omstandigheden optreden.

Treedt de nieuwe stof op in vloeistof en vaste phase (dus onder vorming van mengkristallen) dan ligt kurve E in het veld G; haar richting wordt bepaald door de verdeeling van de nieuwe stof tusschen mengkristallen en vloeistof.

Treedt de nieuwe stof op in de drie phasen, dan kan kurve E in elk der drie velden liggen; haar richting wordt bepaald door de verdeeling van de nieuwe stof tusschen de drie phasen.

(*Wordt vervolgd*).

Leiden Anorganisch Chem. Laboratorium.

Physiologie. — ARIE QUERIDO: „*Over het verloop der veratrine-vergiftiging van de dwarsgestreepte kikvorschspier.*"

(Aangeboden door de Heeren G. VAN RIJNBERK en H. ZWAARDEMAKER.)

1. *Concentratie en dosis.*

De aard van de werking van veratrine op het dwarsgestreepte spierweefsel is nog steeds niet voldoende opgehelderd, en een van de oorzaken hiervan is wel de onbekendheid met de voorwaarden, waaronder de vergiftiging verloopt. Steeds weer leest men bij de verschillende auteurs de opmerking, hoe grillig en onberekenbaar het veratrine-verschijnsel optreedt, schijnbaar onafhankelijk van de gebruikte hoeveelheid gif en van den tijd, dat het heeft kunnen inwerken. Weliswaar onderzocht MOSTINSKY [1]) in 1904 de factoren, die samenwerken tot het ontstaan van een bepaalden vorm van kromme, en het gelukte hem hiervoor de voorwaarden vast te stellen; hoe zich deze voorwaarden echter wijzigen gedurende een proefverloop, d.w.z. hoe het evenwicht tusschen spierstofwisseling en gifwerking, waarvan de kromme een uiting is, tijdens het verloop van de vergiftiging verandert, dit is nog onbekend. Nauw hiermede samen hangt de vraag, op welke wijze de vorm van de kromme met den graad van vergiftiging van de spier correspondeert. Hierover weten wij iets meer, althans men wil twee typen van contractie-vorm onderscheiden, het twee-toppige en het een-toppige of versmolten type, waarvan het laatste met een sterkeren graad van vergiftiging overeenkomt (BOEHM [2]), DEELMAN [3])).

Teneinde deze vragen nader te kunnen bestudeeren prikkelde ik spier-zenuw-praeparaten, die in een veratrine-Ringer-oplossing gedompeld waren, door inductieslagen met zoo groote pauze tusschen de prikkels, dat met den invloed van een contractie op de volgende geen rekening behoeft te worden gehouden (drie minuten). Op deze wijze verzamelde ik een groot krommen-materiaal van veratrine-vergiftigingen bij verschillende concentraties van het gif. Men kan dan, door het beschouwen van de veranderingen in het veratrinogram tot een voorstelling komen van het verband tusschen kromme

[1]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm., 51, 1904,
[2]) Idem 71, 1913.
[3]) Bijdragen tot de biologie uit het Lab. der Univers. v. Amsterd., 1914—15.

en vergiftigingsgraad; want ziet men een vergiftiging verloopen in de richting van een verminderde of verdwijnende gifwerking, hierdoor gedocumenteerd, dat er tenslotte normale, enkelvoudige, snelle contracties verschijnen — dan ziet men vóór dit stadium bereikt is, de tweede verkorting lager worden, korter van duur en na een langere latente periode optreden; omgekeerd volgt hieruit, dat een sterke vergiftiging door een hooge, langdurige tweede verkorting uitgedrukt zal worden, die bovendien een korte latente periode zal hebben, en dat inderdaad het „versmolten type" met een sterkeren graad van vergiftiging correspondeert dan een tweetoppig, want hier heeft de latente periode haar minimum bereikt, is nl. gelijk geworden aan die van de eerste verkorting, terwijl ook de hoogte grooter is dan van een niet-versmolten tweeden top. Deze grootheden, die zich in de overeenkomstige van de eerste contractie laten uitdrukken, geven dus een betrekkelijke maat, voor elke spier afzonderlijk tijdens een proefverloop geldend, voor de vergiftiging op het oogenblik van de contractie, waardoor wij in staat zijn ons een voorstelling van het verloop der vergiftiging te maken, zonder dat wij van de directe uiting daarvan, nl. van den vorm van de kromme, afhankelijk zijn.

Bestudeeren wij op deze wijze het vergiftigingsverloop, dan zien wij de reeksen krommen eigenaardige verschillen vertoonen, afhankelijk van de concentraties, waarin het gif is aangewend.

1. Bij concentraties van 1 : 1000 en hooger trekt de spier zich samen zoodra zij met de oplossing in aanraking is en handhaaft die verkorting. Prikkelt men, dan verschijnt òf een uiterst gering veratrine-

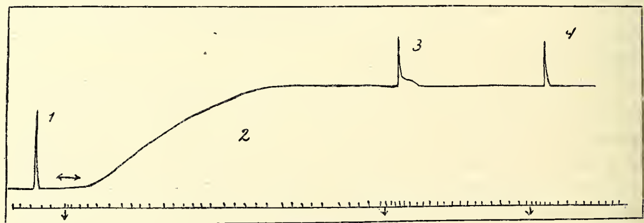


Fig. 1.

Proefverloop, wanneer men een veratrine-Ringer-oplossing 1 : 1000 op een spier-zenuw-praeparaat giet.

1: Contractie vóór de vergiftiging; Bij ⟵⟶: opgieten van de oplossing;

2: hierop volgende samentrekking van de spier; 3 en 4: contracties na electrische prikkeling, drie, resp. zes minuten na het appliceeren van de oplossing; bij ↓ stond de trommel stil. Tijd $^1/_5$ sec.

effect, òf er is in het geheel geen uiting van de veratrine-vergiftiging, en de samentrekking onderscheidt zich in niets van een, die door een onvergiftigde spier bij eenmalige electrische prikkeling geleverd wordt. (Fig. 1). Deze reactie maakt spoedig plaats voor een totale onprikkelbaarheid.

2. Heeft men de spier in een veratrine-oplossing gebracht, zwakker dan 1 : 1000 maar sterker dan 1 : 100000, dan krijgt men een krommen-reeks, waarvan hetzij de eerste, hetzij een volgende, het sterkst de typische veratrine-vergiftiging vertoont, waarop deze uiting weer afneemt om ten slotte geheel te verdwijnen, zoodat de spier dan, evenals voor de vergiftiging, met een enkele, snelle samentrekking op den prikkel antwoordt, als zij tenminste niet voordat dit stadium bereikt is, onprikkelbaar is geworden.

3, Gebruikt men oplossingen van 1 : 100000 en zwakker, dan verkrijgt men een bepaalde uiting van de veratrine werking, welke bij regelmatig prikkelen uren lang blijkt te kunnen voortbestaan.

Er zijn drie mogelijkheden, die het onder 1 en 2 beschreven verloop zouden kunnen verklaren:

A. Als de spier een zekere hoeveelheid gif heeft opgenomen en de werking daarvan geleidelijk door haar contracties vermindert — hoe blijft hier buiten beschouwing — is zij niet meer in staat, opnieuw den invloed van veratrine te ondergaan.

B. De in de oplossing aanwezige hoeveelheid gif is niet toereikend om de door de spier buiten werking gestelde hoeveelheid aan te vullen.

C. In het tijdsverloop tusschen twee contracties wijzigt de spier haar eigenschappen zoodanig, dat zij minder gevoelig voor veratrine-werking wordt.

Mogelijkheid *A* vervalt; een eenmaal geveratriniseerde spier kan zeer goed opnieuw aan veratrine-werking onderhevig worden, nadat door herhaald contraheeren (b.v. door frequente prikkeling) de veratrine-werking te niet gedaan is, gelijk het experiment leert. Ook veronderstelling *B* vervalt, daar de proeven van VON FREY[1]) aantoonen, dat minimale hoeveelheden reeds voldoende zijn om een spier te vergiftigen. Blijft dus over, dat de spier zich in het tijdsverloop tusschen twee prikkels in haar eigenschappen wijzigt, een wijziging, die alleen aan de werking van de veratrine kan worden toegeschreven; immers laat men alle omstandigheden gelijk en verandert men alleen de veratrine-concentratie, dan treedt een bepaalde vergiftigingsgraad op, welke constant blijkt (derde wijze van verloop).

Klaarblijkelijk bestaat dus, naast het veratrine-effect op de dwars-

---

[1]) Sitzungsber. der Physik.-Med. Geselsch., Wurzburg, 1912.

gestreepte spier dat de bekende tweede verkorting veroorzaakt, nog een andere werking, die het eerstgenoemd effect ongunstig beinvloedt, bij sterke concentraties snel en volledig, bij minder sterke langzaam en geleidelijk haar werking ontplooit, en beneden een zekere concentratie niet meer kan optreden.

Bestudeert men het vergiftigingsverloop aan een kuitspier, die in situ is gelaten — ook hier weer met een prikkelinterval van drie minuten — dan ziet men het onder 1 genoemde verloop nooit optreden, daar de veratrine concentratie in het bloed daarvoor nooit hoog genoeg wordt. Bij het gebruik van hooge doses (b.v. 15 mgr. per 50 Gr. kikvorsch), staat het hart na korten tijd stil zooals BOEHM [1]) dit beschrijft, en de spier is in geen andere verhouding — een meer intensief contact met de veratrine-oplossing daargelaten — dan in een spiertrogje van KEITH LUCAS, gevuld met een oplossing van de concentratie, waarbij het onder 2 genoemde verloop optreedt; hiermede is het gedrag van de spier dan ook geheel in overeenstemming. Bij het gebruik van geringere doses (1—2 mgr. per 50 Gr. kikvorsch) blijft het hart, althans gedurende de eerste uren na de vergiftiging doorkloppen en vermindert alleen geleidelijk zijn frequentie; er zal dus steeds meer veratrine naar de spier gevoerd worden, waarbij men in het oog moet houden, dat, als de veratrine-concentratie boven een bepaalden drempel stijgt, de hierboven genoemde tweede werking van de veratrine haar invloed zal doen gelden, m. a. w., de vergiftiging gaat minder intensief schijnen; omgekeerd echter zal iedere contractie een deel van den veratrine-invloed te niet doen en men kan zich dus voorstellen, dat op deze wijze interferentie plaats heeft tusschen den invloed der beide factoren, die de uiting van den vergiftigingsgraad bepalen, n.l. het toevoeren en het onwerkzaam maken van veratrine, wanneer hun beider oorzaken, dat zijn de hartactie en de tijdsruimte tusschen twee contracties, zich op een bepaalde wijze verhouden. Als gevolg van deze interferentie ziet men dan een periodiciteit in het vergiftigingsverloop ontstaan, dus uitingen van sterkere vergiftiging (hoogere, meer langdurige tweede top) afwisselen met die van minder sterke. Ten slotte wordt de regelmatigheid van deze schommelingen verbroken, doordat de hartactie onder invloed van de gifwerking vermindert en de boven bedoelde verhouding ophoudt te bestaan.

Een constante vergiftiging is aan een spier in situ slechts dan te verkrijgen, wanneer men het gif buiten tusschenkomst van het hart

[1]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm., 71, 1913.

toevoert, b.v. door injectie onder de huid van de spier (BUCHANAN)[1]).

2. *Combinatie van veratrine met curare.*

DE BOER[2]) vermeldt, dat het mogelijk is door gelijktijdige aanwending van veratrine en curare de tweede verkorting alleen over te houden; hij geeft echter weinig nadere bijzonderheden, zoodat het mij niet overbodig leek, deze proef nog eens te herhalen. Het blijkt, dat men een zeer verschillend verloop kan zien ontstaan, afhankelijk van den tijd, dien men tusschen het aanwenden van de twee stoffen laat verstrijken.

A. Spuit men eerst veratrine in en wacht men met het geven van de curare tot er een goed uitgesproken veratrinogram verschijnt, dan blijft de curare-injectie zonder waarneembare werking, de veratrinevergiftiging verloopt als gewoonlijk.

B. Spuit men curare gelijk met de veratrine in of zoo kort er na dat de veratrinewerking zich nog niet in den vorm van de kromme heeft gemanifesteerd, dan verschijnt in het verder proefverloop een typisch veratrinogram, waarvan het blijkt dat beide onderdeelen gelijkelijk door de curare beïnvloed worden, zoodat zij beiden afnemen tot totale indirecte onprikkelbaarheid toe; direct geprikkeld geeft de spier ook dan nog een typisch veratrinogram.

C. Geeft men de veratrine als er reeds duidelijk uitgesproken curare-vergiftiging bestaat, dan ziet men geen veratrine-effect, de vergiftiging verloopt als een gewone curare-werking tot volkomen indirecte onprikkelbaarheid toe.

D. Spuit men de veratrine in terwijl er lichte verschijnselen van de curarewerking bestaan — het is natuurlijk onmogelijk om hiervoor objectieve gegevens te vermelden — dan verschijnt in het verder verloop een veratrinogram met een gewoonlijk zeer sterk uitgesproken tweeden top, dat zich later in een normaal uitziend veratrinogram wijzigt en dat verder ook als zoodanig verloopt.

E. Tenslotte kan men de veratrine inspuiten tusschen de stadia van *C* en *D* in; dan ontstaat er noch een snelle contractie noch een veratrinogram, maar een spiersamentrekking, die met de tweede verkorting van de veratrine-kromme geïdentificeerd moet worden. Bij directe prikkeling krijgt men ook dan een typisch veratrinogram (Fig. 2). Het verder verloop kan dan tot totale indirecte onprikkelbaarheid leiden, of hiertoe dat voor deze langzame contractie een snelle verschijnt, waardoor weer een typisch veratrinogram ontstaat.

---

[1]) Journ. of Physiol. 1899.

[2]) Bijdragen Amsterdam 1914—15 en Zeitschr. f. Biol. 65.

De zoo verkregen verkorting is in vorm geheel gelijk aan de tweede samentrekking van een veratrinogram, wanneer deze geisoleerd op de eerste volgt, zooals men dit soms tijdens een ver-

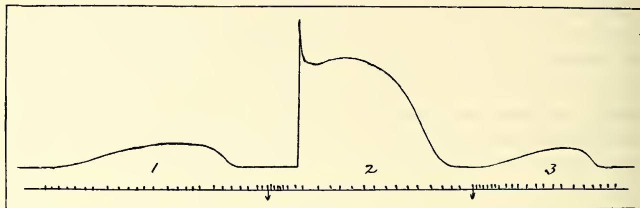


Fig. 2.
Gecombineerde werking van veratrine en curare; 1 en 3: contractie bij indirect prikkelen; 2: contractie bij direct prikkelen; tijd tusschen de contracties: drie minuten; bij ↓ stond de trommel stil. Tijd $^{1}/_{5}$ sec.

giftigingsverloop kan zien. Op het valrotatorium onderzocht, blijkt haar latente periode twee tot vier maal zoolang te zijn als van een normale enkelvoudige contractie; er wordt geen top gevormd, het hoogste deel van de contractie is een plateau; de crescente is veel minder steil dan de decrescente; de duur bedraagt een tot vier secunden.

3. *Temperatuur.*

Wat de invloed van de temperatuur betreft, in het algemeen kan ik mij bij den uitspraak van Brunton en Cash[1]) aansluiten, volgens welke zoowel hooge als lage temperaturen het veratrine-verschijnsel ongunstig beïnvloeden.

Ook hier zijn echter een aantal details waar te nemen wat betreft de modificaties, die het veratrinogram bij verschillende temperatuur ondergaat.

Koelt men een kikvorsch af tot 4° C. of daar beneden en spuit men dan veratrine in, dan ziet men geen gifwerking optreden; de spier gedraagt zich als een onvergiftigde, afgekoelde spier, dus geeft bij inductie-prikkel een betrekkelijk langdurige en lage contractie. Verwarmt men daarna den kikvorsch, dan treedt de tweede verkorting langzamerhand op, eerst snel en van kortdurend verloop; boven 14° C. verschijnt het normale veratrinogram; omgekeerd, koelt men een reeds vergiftigden kikvorsch af, dan verdwijnt de tweede verkorting op geheel dezelfde wijze als zij in het anders genomen

[1]) Journ. of Physiol. 1883.

experiment verschijnt. Ook hier reageert de afgekoelde spier als een niet-vergiftigde. Bij verwarming boven kamertemperatuur ziet men de tweede verkorting grooter worden (zoowel hooger als langduriger). Ook de eerste neemt in hoogte toe, zooals de contractie van een onvergiftigde spier dit doen zou, de tweede groeit echter sneller en wordt daardoor spoedig grooter dan de eerste, zoodat een „versmolten" curven-type ontstaat.

Bij ongeveer dertig graden neemt de tweede verkorting nog wel in grootte toe, thans groeit de eerste echter sneller, en bij ± 36° begint de tweede verkorting ook absoluut af te nemen; de eerste gedraagt zich geheel zooals de samentrekking van een onvergiftigde spier dit doen zou; totdat de spier door warmte-stijfheid onprikkelbaar is geworden, blijft er nog altijd eenige veratine-werking over. (Fig. 3). Dit alles geschiedt geheel onafhankelijk van het vergiftigings-

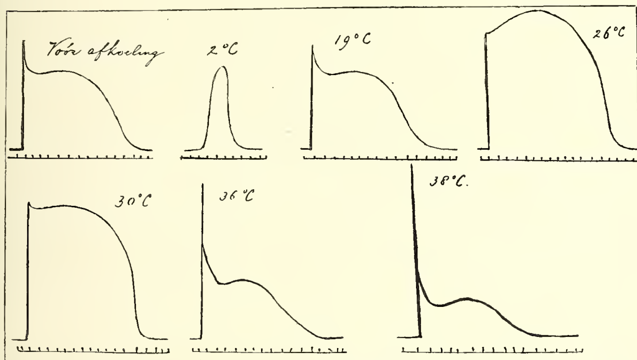


Fig. 3.

Vormen van veratrinogram, door één spier geleverd bij verschillende temperatuur. Tijd $^1/_5$ sec.

verloop; van uit iedere temperatuur met den daarmede correspondeerenden curven-vorm kan men weer tot kamertemperatuur terug gaan en ziet dan ook een typisch veratrinogram ontstaan.

4. *Prikkelsterkte.*

Het is mij niet mogelijk gebleken, door middel van de sterkte van den prikkel een invloed uit te oefenen op een van de beide onderdeelen van het veratrinogram afzonderlijk. Wel kan men, als

men de prikkelsterkte geleidelijk vermindert, waarnemen wat ook Mostinsky [1]) beschrijft, nl. dat de prikkelbaarheid van de veratrine-spier kritisch verloopt, d. w. z. beneden een bepaalde grens, die zeer scherp is, treedt geen reactie bij prikkeling op, daarboven een reactie, die slechts weinig van de maximale verschilt; bovendien is dit steeds een volledig veratrinogram.

---

[1]) loc. cit.

Natuurkunde. — H. A. LORENTZ: *„Over* WHITTAKER'S *quantum-mechanisme in het atoom".*

§ 1. Eenige maanden geleden heeft WHITTAKER [1]) een interessante poging gedaan om van de „quantum-eigenschappen" van het atoom rekenschap te geven. Hij heeft een model verzonnen, waardoor het in de eerste plaats begrijpelijk wordt hoe een electron dat met een atoom in „botsing" komt, òf in het geheel geene energie daaraan afstaat, òf juist een bepaald bedrag. Over de werking die naar WHITTAKER'S opvatting tusschen een atoom en een electron bestaat, wensch ik in het volgende eenige opmerkingen te maken.

WHITTAKER stelt zich voor dat nadering van het electron tot het atoom in dit laatste een „magnetischen stroom" opwekt, op een dergelijke wijze als in een diamagnetisch atoom door de nadering van een magneetpool een electrische stroom wordt geïnduceerd. Evenals in dit laatste geval de pool door den opgewekten stroom wordt teruggedreven (wet van LENZ), verzet zich in het eerste geval de werking die van den magnetischen stroom uitgaat tegen de beweging van het electron.

De theorie is het eenvoudigst als men onderstelt dat er niet alleen electrische ladingen bestaan, maar ook „magnetische ladingen", opeenhoopingen van positief of negatief „magnetisme", een onderstelling die het mogelijk maakt, het parallelisme tusschen de electrische en de magnetische grootheden in de grondvergelijkingen te doen uitkomen.

§ 2. Zij ϱ de dichtheid van electrische lading, $\mathbf{v}$ de snelheid van een punt daarvan, en evenzoo μ de dichtheid van magnetische lading en $\mathbf{w}$ hare snelheid; verder $\mathbf{d}$ de electrische kracht of de dielectrische verplaatsing in den aether en $\mathbf{h}$ de magnetische kracht of de magnetische inductie. Dan zijn de grondvergelijkingen

$$div\,\mathbf{d} = \varrho, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

$$div\,\mathbf{h} = \mu, \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

$$rot\,\mathbf{h} = \frac{1}{c}(\dot{\mathbf{d}} + \varrho\,\mathbf{v}), \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

$$rot\,\mathbf{d} = -\frac{1}{c}(\dot{\mathbf{h}} + \mu\,\mathbf{w}) \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

---

[1]) E. T. WHITTAKER, On the quantum mechanism in the atom, Proc. Royal Society Edinburgh **42** (1922), p. 129.

De kracht die het veld op de eenheid van electrische lading uitoefent, wordt bepaald door

$$\mathbf{f} = \mathbf{d} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}\,.\,\mathbf{h}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

en analoog daaraan heeft men voor de kracht waarmede het veld op de eenheid van magnetische lading werkt,

$$\mathbf{g} = \mathbf{h} - \frac{1}{c}[\mathbf{w}\,.\,\mathbf{d}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Opmerkingen over de grondvergelijkingen.

1. Voor het gemak der mathematische behandeling worden alle voorkomende grootheden als doorloopende functiën van de coördinaten beschouwd.

2. Wij nemen aan dat een volume-element waarvan de punten zich met de van punt tot punt veranderlijke snelheid $\mathbf{v}$ bewegen, zijne electrische lading behoudt, zoodat de dichtheid ϱ omgekeerd evenredig aan de grootte van het volume-element verandert. Eene overeenkomstige onderstelling maken wij wat de magnetische lading betreft. Deze onderstellingen hebben tengevolge dat de electrische stroom $\dot{\mathbf{d}} + \varrho\,\mathbf{v}$ en de magnetische stroom $\dot{\mathbf{h}} + \mu\,\mathbf{w}$ solenoïdaal verdeeld zijn, wat voor de geldigheid der vergelijkingen (3) en (4) vereischt is.

3. Ter wille van de algemeenheid hebben wij voor de snelheden van de electrische en de magnetische lading verschillende symbolen $\mathbf{v}$ en $\mathbf{w}$ ingevoerd. Wij kunnen ons zelfs voorstellen dat deze ladingen elkaar doordringen en in hetzelfde punt verschillende snelheden hebben.

§ 3. De grondvergelijkingen vormen een samenhangend geheel en sluiten zich goed aan bij begrippen en stellingen die men niet gaarne zou prijsgeven.

Voor de kracht die per volume-eenheid op de in een volume-element liggende electrische en magnetische lading werkt, heeft men

$$\varrho\,\mathbf{f} + \mu\,\mathbf{g} = \varrho\,\mathbf{d} + \mu\,\mathbf{h} + \frac{1}{c}[\varrho\,\mathbf{v}\,.\,\mathbf{h}] - \frac{1}{c}[\mu\,\mathbf{w}\,.\,\mathbf{d}]$$

en hieruit vindt men na eenige herleiding voor de x-component dier kracht

$$\varrho\,\mathbf{f}_x + \mu\,\mathbf{g}_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} - \frac{\partial \mathbf{G}_x}{\partial t}$$

als

$$X_x = \tfrac{1}{2}(\mathsf{d}_x^2 - \mathsf{d}_y^2 - \mathsf{d}_z^2) + \tfrac{1}{2}(\mathsf{h}_x^2 - \mathsf{h}_y^2 - \mathsf{h}_z^2),$$

$$X_y = \mathsf{d}_x \mathsf{d}_y + \mathsf{h}_x \mathsf{h}_y, \qquad X_z = \mathsf{d}_x \mathsf{d}_z + \mathsf{h}_x \mathsf{h}_z, \text{ enz.,}$$

$$\mathbf{G} = \frac{1}{c}[\mathsf{d}\,.\,\mathsf{h}]$$

is. De ponderomotorische krachten kunnen dus nog altijd uit de spanningen van MAXWELL en de electromagnetische hoeveelheid van beweging $\mathbf{G}$ worden afgeleid. Daarbij verdient het de aandacht dat dit alleen mogelijk is omdat in (5) het plus- en in (6) het minusteeken staat.

Ook de gewone uitdrukkingen voor de electrische en de magnetische energie en voor den energiestroom blijven gelden. Uit de grondvergelijkingen volgt nl. voor den arbeid, per volume-eenheid en tijdseenheid, van de door het veld uitgeoefende krachten

$$(\varrho\,\mathsf{f}\,.\,\mathsf{v}) + (\mu\,\mathsf{g}\,.\,\mathsf{w}) = -\frac{\partial E}{\partial t} - div\,\mathbf{S},$$

$$E = \tfrac{1}{2}(\mathsf{d}^2 + \mathsf{h}^2), \qquad \mathbf{S} = c\,[\mathsf{d}\,.\,\mathsf{h}].$$

§ 4. Ten einde bij gegeven verdeeling en beweging der ladingen het veld te berekenen kan men twee scalaire potentialen φ, χ en twee vectorpotentialen a, b invoeren. Deze grootheden worden bepaald door

$$\varphi = \frac{1}{4\pi}\int\frac{[\varrho]}{r}dS, \qquad \chi = \frac{1}{4\pi}\int\frac{[\mu]}{r}dS,$$

$$\mathsf{a} = \frac{1}{4\pi c}\int\frac{[\varrho\,\mathsf{v}]}{r}dS, \qquad \mathsf{b} = \frac{1}{4\pi c}\int\frac{[\mu\,\mathsf{w}]}{r}dS,$$

in welke formules over de geheele ruimte S geïntegreerd wordt. De afstand tot het punt waarvoor men de potentialen op den tijd t wil berekenen, is door r voorgesteld, en de vierkante haken duiden aan dat men de grootheden ϱ, enz. moet nemen zooals zij zijn op den tijd $t - \frac{r}{c}$.

Hoe het veld van de potentialen afhangt wordt uitgedrukt door

$$\mathsf{d} = -\frac{1}{c}\dot{\mathsf{a}} - grad\,\varphi - rot\,\mathsf{b},$$

$$\mathsf{h} = -\frac{1}{c}\dot{\mathsf{b}} - grad\,\chi + rot\,\mathsf{a}.$$

§ 5. In aansluiting aan WHITTAKER onderstellen wij nu dat in het atoom een cirkelvormige ring R aanwezig is, waarover mag-

netisme gelijkmatig is verdeeld. Wij beschouwen hem als zeer dun, zoodat van een „lijn" kan worden gesproken; k zij de hoeveelheid magnetisme per lengte-eenheid. Wij kiezen den oorsprong van coördinaten in het middelpunt, de assen OY en OZ in het vlak van den ring, rekenen langs den cirkel van af een vast punt, den boog s, positief in de richting bepaald door de (bij OX „passende") wenteling $OY \rightarrow OZ$, en duiden den straal met a aan. Verder nemen wij aan dat de ring alleen als een vast lichaam, onveranderlijk in vorm en grootte, om zijne as OX kan wentelen en wij bepalen in de eerste plaats het koppel dat tengevolge van de beweging van een electron met de lading e in de omringende ruimte op den ring werkt.

Op een element ds werkt de kracht $k\,\mathbf{g}\,ds$ en het moment daarvan ten opzichte van OX is $a\,k\,\mathbf{g}_s\,ds = a\,k\,\mathbf{h}_s\,ds$.

Derhalve is het gezochte koppel $ak\int \mathbf{h}_s\,ds$, waarbij wij de waarde der integraal aan (3) kunnen ontleenen. Brengen wij nl. een (stilstaand) oppervlak σ aan, dat den cirkel R tot randlijn heeft en laten wij de normaal n bij de positieve richting van s passen, dan is, als wij aannemen dat het oppervlak σ het electron niet doorsnijdt,

$$\int \mathbf{h}_s\,ds = \frac{1}{c}\int \dot{\mathbf{d}}_n\,d\sigma = \frac{1}{c}\frac{d}{dt}\int \mathbf{d}_n\,d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Wij onderstellen dat de beweging van het electron zoo langzaam is en zoo langzaam verandert, dat het geacht kan worden, in elk van zijn standen P omringd te zijn door het electrische veld dat men zou hebben als het electron in P in rust was. Dan is de laatste integraal in (7) $\frac{e}{4\pi}\,\omega$, als ω de opening van den kegel is, die P tot top en den cirkel R tot richtlijn heeft, welke opening wij positief of negatief rekenen al naarmate de van P uitgaande rechte lijnen in positieve of negatieve richting door het oppervlak σ gaan. De bewegingsvergelijking van den ring wordt (ϑ hoeksnelheid, Q traagheidsmoment)

$$Q\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{a\,k\,e}{4\,\pi\,c}\,\frac{d\omega}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Zal deze vergelijking voor zeker tijdsverloop gelden, dan moet het oppervlak σ zoo gekozen worden, dat in dien tijd het electron er niet doorheen gaat. Gaat het niet „door den ring", ik bedoel, door het platte cirkelvlak dat door R begrensd wordt, dan kan men σ met dat vlak laten samenvallen. In dit geval is zoowel voor als na de ontmoeting, als het electron ver van het atoom is, $\omega = 0$.

Anders is het wanneer het electron door den ring heen gaat. Stel dat het dit éénmaal, en wel in positieve richting doet, komende van een punt A en gaande naar een punt B, welke punten beide op zeer grooten afstand zijn. Dan kan, hoe ook de punten A en B liggen, als zij maar niet samenvallen, het oppervlak σ zoo worden gekozen dat het niet door de baan van het electron wordt gesneden. Wij kiezen het zoo — dit is inderdaad mogelijk — dat $\omega = 0$ is in A; daardoor wordt $\omega = 4\pi$ in B.

Door integratie van (8) vindt men

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{a\,k\,e}{4\,\pi\,c\,Q}\,\omega, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

als ϑ_0 de hoeksnelheid is, waarmede de ring reeds voor de ontmoeting ronddraait.

§ 6. Om nu ook de beweging van het electron te bepalen merken wij op dat er wegens de wenteling van den ring een magnetische stroom van de sterkte

$$i = a\,k\,\vartheta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

is. Deze brengt een electrisch veld teweeg, dat wij gemakkelijk kunnen bepalen als wij onderstellen dat het niet noemenswaard van het veld verschilt, dat er zou zijn als i constant was. De berekening, geheel analoog aan die van het door een electrischen stroom teweeggebrachte magnetische veld (men bepaalt eerst den vectorpotentiaal $\mathbf{b}$ en dan $\mathbf{d} = -\operatorname{rot}\mathbf{b}$) leidt tot de uitkomst

$$\mathbf{d}_x = -\frac{i}{4\,\pi\,c}\frac{\partial\omega}{\partial x},\quad \mathbf{d}_y = -\frac{i}{4\,\pi\,c}\frac{\partial\omega}{\partial y},\quad \mathbf{d}_z = -\frac{i}{4\,\pi\,c}\frac{\partial\omega}{\partial z} \quad . \quad (11)$$

Hieruit volgt, met inachtneming van (10) en (9), dat de op het electron werkende kracht $e\,\mathbf{d}$ van een potentiaal

$$\psi = \frac{a\,k\,e}{4\,\pi\,c}\,\vartheta_0\,\omega + \frac{a^2\,k^2\,e^2}{32\,\pi^2\,c^2\,Q}\,\omega^2 \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

afhangt. Aangezien bij deze kracht nog die komt, welke het electron wegens zijn snelheid ondervindt van het bij den ring (en bij eventueel in het atoom aanwezige stilstaande magnetische ladingen) behoorende magnetische veld, kan van de integratie der bewegingsvergelijkingen geen sprake zijn.

Intusschen is voor de voornaamste gevolgtrekkingen de energievergelijking voldoende, nl., daar de van het magnetische veld afhankelijke kracht geen arbeid verricht,

$$\tfrac{1}{2}\,m\,v^2 = \tfrac{1}{2}\,m\,v_0^2 - \psi, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

als v_0 de beginsnelheid van het electron, op een plaats waar $\omega = 0$ is, voorstelt.

Gaat bij de ontmoeting het electron niet door den ring heen, dan is ten slotte weer $\omega = 0$, $\psi = 0$; de ring heeft dan weer de hoeksnelheid ϑ_0 en het electron de snelheid v_0. Dit is ook het geval als het deeltje eerst in positieve en vervolgens in negatieve richting door den ring gegaan is.

Is het echter slechts eenmaal, en wel in positieve richting, door den ring gegaan, zoodat ω de eindwaarde 4π heeft, dan heeft blijkens (12) en (13) het electron een arbeidsvermogen

$$\frac{a k e}{c} \vartheta_0 + \frac{a^2 k^2 e^2}{2 c^2 Q}$$

verloren. Uit (9) kan men afleiden dat de ring evenveel heeft gewonnen. Trouwens, uit (9) en (13) volgt dat

$$\tfrac{1}{2} m v^2 + \tfrac{1}{2} Q \vartheta^2$$

gedurende de beweging constant blijft.

Is $\vartheta_0 = 0$, dan is de bij een „effectieve" ontmoeting overgedragen energie

$$\frac{a^2 k^2 e^2}{2 c^2 Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Dit is in overeenstemming met de uitkomst van WHITTAKER. Hij heeft zich bij de afleiding daarvan bepaald tot een beweging van het electron langs de as van den ring, maar blijkens het bovenstaande kan men de theorie gemakkelijk generaliseeren. Het blijkt echter tevens, dat, wanneer bij een effectieve ontmoeting altijd het energiebedrag (14) zal worden overgedragen, vóór de ontmoeting de magnetische ring op een of andere wijze bevrijd moet zijn van de wenteling die hij bij vroegere voorvallen kan hebben gekregen.

§ 7. Om, in het geval $\vartheta_0 = 0$, „voor goed" door den ring te kunnen gaan, moet het electron minstens de energie (14) hebben. Heeft het die niet, dan kan het in geen geval verder komen dan een punt waar

$$\psi = \tfrac{1}{2} m v_0^2 \quad , \quad \omega = \frac{4 \pi c v_0}{a k e} \sqrt{m Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

is. Gaat het langs de as, dan wordt zoodanig punt werkelijk bereikt; daarna keert het electron langs de as terug. Minder eenvoudig is de zaak als de beweging niet juist langs de as plaats heeft. De meetkundige plaats van de punten die aan (15) voldoen, is een oppervlak dat R tot rand heeft en wel, als v_0 vrij groot is, zoo iets als een ruime aan den positieven kant liggende zak met den cirkel R tot opening. Een electron dat in dien zak vliegt kan hem

nooit door het oppervlak heen verlaten en behoeft dit laatste niet eens te bereiken; het is nl. mogelijk dat het niet verder komt dan zeker oppervlak met een kleinere ω dan de door (15) bepaalde, zóó nl. dat het, daarin gekomen, nog een zekere snelheid heeft, waarvan de richting in het oppervlak valt. Het is wel waarschijnlijk dat het electron in zulk een geval, na eenigen tijd in den zak te hebben rondgeloopen, dezen weer door de opening verlaat, maar het is moeilijk, dit met zekerheid uit te maken.

§ 8. Whittaker stelt zich den ring R voor als samengesteld uit de gelijknamige polen van een aantal magneten die volgens stralen van den cirkel zijn geplaatst en hun tegengestelde polen in of nabij het middelpunt hebben. Volgt men deze opvatting, dan ligt de gedachte voor de hand dat men de magnetische ladingen wel kan missen; men zou de magneten kunnen vervangen door weerstandlooze solenoïdes met prae-existeerende stroomen.

Intusschen krijgt men op deze wijze geen goed werkend model. Dit blijkt als men het electron langs de as $O\,X$ laat loopen. In het magnetische veld waardoor het omringd is, zijn de krachtlijnen cirkels om de as en de kracht die op een stroomelement aan een punt P werkt, is dus volgens een lijn in het vlak $P\,O\,X$ gericht. Die kracht heeft geen moment ten opzichte van $O\,X$, en dientengevolge werkt op een solenoïde en op een stelsel van solenoïdes geen koppel dat een wenteling om $O\,X$ zou kunnen teweegbrengen.

Zoo zou dus voor het door Whittaker bedachte model de onderstelling van magnetisme als een afzonderlijk agens essentieel zijn. Over de redenen waarom men die onderstelling niet licht zal aanvaarden, behoef ik niet uit te weiden. Laat ik alleen opmerken dat de vergelijkingen (1)—(6), ofschoon zij een goed sluitend stelsel vormen, niet toelaten, variatiestellingen zooals het beginsel van Hamilton af te leiden. In dit laatste spelen n.l. de potentieele energie en de kinetische energie (daar het *verschil* van beide voorkomt) niet dezelfde rol. Zijn er nu alleen electrische ladingen, dan is er een variatiestelling, waarbij de electrische energie met de potentieele en de magnetische met de kinetische energie overeenkomt. Evenzoo is er een variatiestelling als er alleen magnetische ladingen zijn, maar dan hebben de electrische en de magnetische energie hun rollen verwisselt. Men gevoelt dus dat men bezwaarlijk het een met het ander kan combineeren.

Ik moet er ten slotte aan herinneren, dat Whittaker zich aan het door hem bedachte model niet te zeer wil binden. Hij merkt terecht op dat als men eenmaal een geschikt stel van vergelijkingen

heeft gekregen, men het model dat daartoe geleid heeft, kan laten vallen. De vinding van WHITTAKER verdient dan ook m. i. vooral de aandacht omdat er de mogelijkheid uit blijkt, een criterium aan te geven, waarmede wordt uitgemaakt of een ontmoeting effectief zal zijn of niet, wat scherp van elkaar te onderscheiden moet zijn.

Aan het alternatief van al of niet door een ring heengaan, kan inderdaad, zooals dit voorbeeld doet zien, een zeer verschillende afloop der ontmoeting beantwoorden.

§ 9. Generalisatie van het model. Stel dat in het atoom een voorgeschreven gesloten baan s bestaat, waarin een „magnetische stroom" i met de energie $\frac{1}{2} Li^2$ kan rondloopen. De differentiaalvergelijking daarvoor is

$$L\frac{di}{dt}=\int \mathbf{h}_s\, ds,$$

dus, als een electron zich in de nabijheid beweegt,

$$L\frac{di}{dt}=\frac{e}{4\pi c}\frac{d\omega}{dt},$$

wat in plaats van (8) komt, terwijl (11) blijft gelden. De energie die bij een effectieve ontmoeting (aanvankelijk $i=0$) wordt overgedragen, bedraagt nu

$$\frac{e^2}{2c^2 L} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Door den kring s te schakelen met een kring s', waarin een electrische stroom i' bestaan kan (geen weerstand, energie $\frac{1}{2} L' i'^2$) krijgt men een „vibrator"[1]); men heeft nl.

$$L\frac{di}{dt}=\frac{1}{c}i' \quad , \quad L'\frac{di'}{dt}=-\frac{1}{c}i.$$

Het trillingsgetal is

$$\nu=\frac{1}{2\pi c\sqrt{LL'}}.$$

Gaat nu een electron eenmaal door den kring heen, in een tijdsverloop dat kort is in vergelijking met den trillingstijd van den vibrator, dan krijgt deze de energie (16), die vervolgens wordt uitgestraald, en waarvan het bedrag juist $h\nu$ is, als

$$\frac{\pi e^2}{c}\sqrt{\frac{L'}{L}}=h$$

is.

1) Vgl. WHITTAKER, l.c. § 5, p. 139.

Men kan trachten ook andere verschijnselen met het model op te helderen. Een electron zou, van de eene stationaire beweging in het atoom tot de andere overgaande, door den ring s kunnen gaan, zoodat de energie die het verliest daarna door den vibrator wordt uitgestraald, en omgekeerd zou de vibrator, als hij op een of andere wijze van invallend licht de energie $h\nu$ heeft gekregen, die kunnen afstaan aan een electron dat er op een geschikt oogenblik doorheen gaat. Maar bij dit alles is er nog veel duisters.

Wiskunde. — B. L. VAN DER WAERDEN: „*Over coëfficientendeterminanten van vormen*".

(Aangeboden door de Heeren L. E. J. BROUWER en HENDRIK DE VRIES).

§ 1. *Het probleem.*

Vier binaire bilineaire vormen $(ax)(a'x')$ bepalen de determinant

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1_{1,1} & 1_{1,2} & 1_{2,1} & 1_{2,2} \\ \vdots & & & \\ 4_{1,1} & & & \end{vmatrix}$$

(waarin $1_{i,k}$ de coëfficienten van den eersten vorm zijn, enz.), die invariant is tegenover onafhankelijke lineaire transformaties der beide binaire gebieden x en x', omdat bij deze transformaties ook de coëfficienten lineair getransformeerd worden.

Zes lineaire komplexen in de driedimensionale ruimte ${}^3R$ hebben evenzoo een invariant

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1_{12} & 1_{13} & 1_{14} & 1_{34} & 1_{42} & 1_{23} \\ \vdots & & & & & \\ 6_{12} & & & & & \end{vmatrix}$$

De vraag is nu: dergelijke invarianten symbolisch voor te stellen. Daarvoor zal ik in het volgende eene algemeene methode aangeven, en deze daarna op genoemde twee voorbeelden toepassen.

§ 2. *Lemma.*

Wanneer een vorm f in n n-aire variabelen (een n-aire variabele is een agglomeraat van n homogene grootheden $x_1 \ldots x_n$) zich tegenover permutatie van deze variabelen als een alterneerende functie gedraagt, bevat hij òf den haakfactor („Klammerfactor") $(xy\ldots)$, òf hij is identiek nul.

Bewijs. Stelt men twee der variabelen aan elkaar gelijk, dan wordt f identiek nul, omdat dan $f = -f$ wordt. Wanneer men daarna met polarizeerende processen gaat opereeren, krijgt men steeds weer identiek nul. Dus verdwijnt de eerste term van de GORDAN-CAPELLI-reeksontwikkeling der vorm f. Alle verdere termen echter bevatten den factor $(xy\ldots)$, of zijn identiek nul. Daaruit volgt het gestelde.

Opmerking. Voor het geval (dat ik juist noodig heb) dat $x, y, \ldots$ in f lineair voorkomen, is het lemma meer elementair te bewijzen. Dan is nl.

$$f = A \,.\, (a' x)(b' y) \ldots .$$

Verwisselt men $x, y, \ldots$ op alle mogelijke wijzen, en sommeert men met $\pm$, dan komt er

$$n!\, f = A \begin{vmatrix} (a' x)\,(a' y) \ldots \\ (b' x)\,(b' y) \ldots \\ \vdots \quad\quad \vdots \end{vmatrix},$$

of volgens den vermenigvuldigingsregel voor determinanten

$$n!\, f = A \,.\, (a' b' \ldots)(x y \ldots)$$

$$f = \frac{A}{n!} (a' b' \ldots) \,.\, (x y \ldots)$$

§ 3. *De algemeene methode.*

Gegeven N vormen van dezelfde soort, met elk N coëfficienten. Ik onderstel, dat men alle invarianten van den eersten graad in de coëfficienten van deze vormen, symbolisch opgeschreven heeft. Gevraagd wordt nu, de determinant Δ van de N^2 coëfficienten in deze invarianten uit te drukken. Oplossing: Men stelle uit deze invarianten een alterneerende functie der coëfficientensystemen samen. Is deze niet identiek nul, dan stelt zij volgens het lemma op een constanten factor na de gevraagde determinant Δ voor.

In vele gevallen gelukt het direct, een dergelijke alterneerende functie te vinden. Is dat niet het geval, dan kan men steeds zoo te werk gaan: Neem een of andere invariant I van het systeem, en vorm

$$\Sigma \pm I$$

door de vormen op alle mogelijke wijzen te verwisselen. Er bestaat, wegens de existentie van Δ, zeker minstens één invariant I, waarvoor de alterneerende som niet identiek nul wordt; deze laatste is dan, omdat zij zeker alterneert, volgens § 2 op een constanten factor na gelijk aan Δ.

§ 4. *Eerste voorbeeld. Vier bilineaire vormen in twee onafhankelijke binaire variabelen.*

De invarianten van de vormen $(1x)(1'x'), \ldots, (4x)(4'x')$ behooren tot de volgende typen:

$$\begin{cases} B_{12} = (12)(1'2') = B_{21} \\ F_{1234} = (12)(2'3')(34)(4'1') = F_{3412} = F_{4321} = F_{2143} \end{cases}$$

De invarianten[1]) van den eersten graad in de coëfficienten der 4 vormen zijn dus:

$$\begin{cases} B_{12}\,B_{34},\ B_{13}\,B_{24}, & \text{enz.} \\ F_{1234} & , \text{enz.} \end{cases}$$

Nu is

$$\Sigma \pm B_{12}\,B_{34} \equiv 0$$

voor Δ blijft dus als eenige mogelijkheid:

$$\Delta = A\,.\,\Sigma \pm F_{1234} = 4A\,.\{F_{1234} - F_{1234} - F_{1324} + F_{1423} + F_{1342} - F_{1432}\}$$

Voor de bepaling van A nemen wij het getallenvoorbeeld

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & & \\ & & \cdot & \\ & & & \cdot \end{vmatrix}$$

hetwelk oplevert

$$A = -\frac{1}{12}.$$

Om nu $\Sigma \pm F_{1234}$ in zijn eenvoudigsten vorm voor te stellen, gebruiken we de identiteit

$$F_{1234} = -F_{1243} + B_{12}\,B_{34}$$

die uit

$$(2'3')(4'1') = (2'4')(3'1') + (1'2')(3'4')$$

af te leiden is. Deze identiteit veroorlooft ons, twee willekenrige F_{iklm} tot elkaar te herleiden (door herhaalde verwisselingen van op elkaar volgende indices). Zoo reduceeren wij de laatste 5 termen der opgeschreven ontwikkeling van Δ tot de eerste. Ten slotte vindt men

$$\Delta = -2F_{1234} + B_{12}\,B_{34} - B_{13}\,B_{24} + B_{14}\,B_{23}$$

Als men wil, kan men ook schrijven

$$\Delta = -F_{1234} + F_{2341}.$$

§ 5. *Tweede voorbeeld. Zes lineaire komplexen in het quaternaire gebied.*

Geschreven in komplexsymbolen van WEITZENBÖCK en WAELSCH[2]), zijn alle invarianten herleidbaar tot „ketens", zooals

[1]) Omdat de beide binaire gebieden onafhankelijk getransformeerd worden, bestaan de invarianten uit haakfactoren („Klammerfaktoren"), waarin beide symbolen op hetzelfde gebied betrekking hebben.

[2]) Zie R. WEITZENBÖCK, Komplex Symbolik, Leipzig 1908, WAELSCH, Wiener Berichte Dec. 1889, of beter Abschnitt III van de binnenkort bij NOORDHOFF te Groningen verschijnende „Invariantentheorie" van R. WEITZENBÖCK.

$$[12'] = (1'2)(21') = (1'2)^2 = [21'] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\left.\begin{array}{l}[12'34'56'] = (12')(2'3)(34')(4'5)(56')(6'1) = [34'56'12'] = \\ = [56'12'34'] = [16'54'32'] = \text{etc.}\end{array}\right\} \quad . \quad (2)$$

De keten van vier is reducibel[1]), krachtens

$$[12'34'] = \tfrac{1}{4}\{[12'][34'] - [13'][24'] + [14'][23']\}\text{ [2]}) \quad . \quad . \quad (3)$$

Twee ketens van zes die uit elkaar ontstaan door een verwisseling van twee opelkaarvolgende indices, zijn tot elkaar te herleiden krachtens de identiteit: [3])

$$(xp')(p'q)(qu') + (xq')(q'p)(pu') = -\tfrac{1}{2}[pq'](u'y)$$

die tengevolge heeft

$$[12'34'\ldots] + [13'24'\ldots] = -\tfrac{1}{2}[23'][14'\ldots] \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

en duaal. Uit (3) en (4) volgt verder

$$[12'34'56'] = -[13'24'56'] - \tfrac{1}{8}[23']\{[14'][56'] - [15'][46'] + [16'][45']\}$$

en duaal (5)

$$[12'34'56'] = -[21'34'56] - \tfrac{1}{8}[12']\{[34'][56'] - [35'][46'] + [36'][45']\}$$

Om nu de invariant

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1_{12} & 1_{13} & 1_{14} & 1_{34} & 1_{42} & 1_{23} \\ \vdots & & & & & \\ 6_{12} & & & & & \end{vmatrix}$$

symbolisch voor te stellen, merken wij op

$$\Sigma \pm [12'][34'][56'] \equiv 0.$$

Dus blijft als eenige mogelijkheid over:

$$\Delta = A \,.\, \Sigma \pm [12'34'56'].$$

Om A te bepalen nemen wij het getallenvoorbeeld

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & 1 & & \\ \cdot & & \cdot & \\ \cdot & & & \cdot \end{vmatrix}$$

en vinden

$$A = -\frac{2}{6\,!},$$

dus

$$\Delta = -\frac{2}{6\,!}\,\Sigma \pm [12'34'56'] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Men zou nu, zooals in de vorige §, deze uitdrukking verder kunnen

---

[1]) De keten van zes is niet reducibel. Vergel. R. WEITZENBÖCK, Jahresber. D. Math.-Ver. 19 (1910) en Wiener Ber. 122 (1913).

[2]) R. WEITZENBÖCK, Invariantentheorie III, § 5 verg. (10).

[3]) Komplex-Symb. p. 8, (26) en (26a); Invariantentheorie III, § 5 verg. (4).

reduceeren met behulp van (5); dan echter zou men 119 termen hebben te berekenen, en met elken term één tot tien réducties hebben uit te voeren. Men weet echter vooruit, dat het resultaat den vorm

$$\Delta = -2\,[1 2' 3 4' 5 6'] + F\{[1 2'], \ldots, [5 6']\} \quad . \; . \; . \quad (7)$$

moet hebben. Wanneer deze formule geldt, moet de duale ook gelden. Om Δ te dualiseeren, moet men 1_{12} door $1'_{12}$, of door 1_{34} vervangen, etc. Δ gaat dan over in $-\Delta$. Elke keten van twee is met zichzelf duaal. Dus komt er

$$-\Delta = -2\,[1' 2 3' 4 5' 6] + F\{[1 2'], \ldots, [5 6']\} \quad . \; . \; . \quad (8)$$

Trekt men nu (7) en (8) van elkaar af, dan valt de functie F weg, en men krijgt Δ in den vorm:

$$\Delta = -[1 2' 3 4' 5 6'] + [1' 2 3' 4 5' 6] \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Als men wil, kan men voor $[1' 2 3' 4 5' 6]$ ook schrijven $[6 1' 2 3' 4 5']$, en den tweeden term door herhaalde toepassingen van (5) tot den eersten herleiden; de uitkomst is ten slotte

$$\left.\begin{aligned}\Delta = -2\,[1 2' 3 4' 5 6'] &- \tfrac{1}{8}\{[1 2'][3 4'][5 6'] + [2 3'][4 5'][6 1']\} \\ &+ \tfrac{1}{8}\{[1 2'][3 5'][4 6'] + cykl\} \\ &- \tfrac{1}{8}\{[1 4'][2 3'][5 6'] + ck\} \\ &- \tfrac{1}{8}\{[1 4'][2 6'][3 5'] + ck\} \\ &+ \tfrac{1}{8}[1 4'][2 5'][3 6']\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

waarin $[\,.\,.][\,.\,.][\,.\,.] + cykl.$ beteekent: de som van alle termen, die men krijgt door op den opgeschreven term nul- tot vijfmaal de permutatie $\begin{Bmatrix}1\;2\;3\;4\;5\;6\\2\;3\;4\;5\;6\;1\end{Bmatrix}$ toe te passen, terwijl $[\,.\,.][\,.\,.][\,.\,.] + ck$ beteekent: de som van alle termen, die men krijgt door op den opgeschreven term nul- tot tweemaal de permutatie $\begin{Bmatrix}12\;\;34\;\;56\\34\;\;56\;\;12\end{Bmatrix}$ toe te passen.

Natuurkunde. — H. KAMERLINGH ONNES en W. TUYN. „*Verdere proeven met vloeibaar helium. Q. Over den electrischen weerstand van zuivere metalen, enz. X. Metingen betreffende den electrischen weerstand van thallium in het temperatuurgebied van vloeibaar helium.*" (Mededeeling N°. 160*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden).

§ 1. *Doel van het onderzoek. Methode van vervaardiging der weerstanden.* De plaats van thallium, tusschen de supra-geleidende metalen kwikzilver en lood, in het periodiek systeem der elementen, maakte het waarschijnlijk, dat dit metaal bij heliumtemperaturen supra-geleidend zou worden.

Ter beschikking stond slechts thallium in stangen van KAHLBAUM [1]). Hiervan werden door den instrumentmaker bij het Nat. Lab. den Heer P. J. v. D. BAAN, draden gespoten ter dikte van 0,2 en 0,5 m.m.; zij kwamen blank te voorschijn, maar liepen snel aan en werden grauw van kleur. Op eenige c.m. afstand van de uiteinden van iederen draad werd aan dezen met een klein gasvlammetje een tweede, korte draad gesmolten; hierbij beschutte gesmolten kaarsvet het thallium voor oxydatie. De draad werd dan bifilair gewonden op een porceleinen buisje met ingebakken, dubbelen schroefdraad (de buisjes waren vervaardigd door de Königliche Porzellan-Manufaktur te Berlijn en worden ook reeds genoemd in Comm. N°. 152*c* § 2) en vervolgens werden de vier thallium-uiteinden gesoldeerd ieder aan een koperdraad, te voren aan het buisje aangebracht. De zoo vervaardigde weerstand werd door den chef-glasblazer bij het Nat. Lab. den Heer O. KESSELRING, ingesloten in een glazen buisje op de volgende wijze. De uiteinden, waardoor de koperdraden naar buiten staken, werden verplatineerd, verkoperd, van koperen dopjes voorzien en dichtgesoldeerd (zie ook Comm. N°. 133*d*, pag. 60). Ter verwijdering der oxydelaag op den draad werd de weerstand door middel van de opening aan het andere einde der glazen buis gespoeld en

[1]) Volgens schrijven der firma bevatte dit thallium het gewone loodgehalte; over andere verontreinigingen werd niets gemeld. Volgens hetzelfde schrijven voerde de firma geen „extra" zuiver product. M. LEVIN geeft aan (Z.S. f. An. Chem. 45 (1905), p. 31), dat het thallium van KAHLBAUM 99,91% Tl bevat, N. KURNAKOW, S. ŻEMCŻUŻNY en V. TARARIN (Z.S. f. An. Chem. 83 (1913), p. 200), geven alleen op, zuiver Tl van KAHLBAUM te hebben gebruikt.

gedroogd met vochtvanger en koolbuis; een inmiddels aan dit uiteinde aangebrachte kraan werd dan gesloten. Met behulp van een TÖPLER-pomp en een geschikt stel glazen verbindingsstukken werd daarna de weerstand tweemaal met helium gespoeld en tenslotte dit gas tot een druk van 51 c.m. Hg toegelaten; daarna werd het glazen buisje bij de daarin reeds bestaande vernauwing dichtgesmolten. (Voor den definitieven vorm zie fig. 2 van Comm. N°. 160*b*). Aldus werden in December 1916 vervaardigd:

Thallium — VIII — 1916, diameter 0,2 m.m. en met een lasch in den bifilairen draad, en

Thallium — IX — 1916, diameter 0,5 m.m.

§ 2. *Nulpuntsbepalingen.* Ter bepaling der nulpunten werden de weerstanden Tl-VIII en Tl-IX geplaatst in glazen buizen, gevuld met petroleum (wegens den crisistoestand was geen isopentaan beschikbaar) of met gedestilleerde benzine; de buizen waren afgesloten met kurken, waarover een paraffine-laag was gebracht. Geplaatst in fijn geschaafd duinwaterijs, werd iederen meetdag de eerste meting verricht twee uur na de plaatsing in het ijs en deze dan met tusschenpoozen van een half uur ongeveer herhaald. De gebruikte meetmethode is òf die der overgrijpende nevensluiting volgens KOHLRAUSCH, òf die der compensatie van de potentiaal aan de uiteinden van den onbekenden en een bekenden weerstand, in serie geschakeld, met behulp van het

TABEL I.

Datum.	Tl.—VIII—1916.	Tl.—IX—1916.
5 Januari 1917.		1.149_0 Ω
6 Januari 1917.	4.439 Ω	
	Gedompeld in vloeibare lucht.	
8 Januari 1917.	4.441_5 Ω	
	Gedompeld in O_2 liq. en H_2 liq.	
30 Januari 1917.		1.150_7 Ω
2 Februari 1917.	4.447_5 Ω	
6 Februari 1917.	4.448 Ω	$1\ 150_5$ Ω
13 Februari 1919.	4.446 Ω	
19 Februari 1919.	4.446 Ω	
20 Februari 1919.		1.150_2 Ω

thermokrachtvrije compensatie-apparaat N°. 4915 volgens DIESSELHORST, geleverd door O. WOLFF. Het opsluiten der draden in heliumomgeving bleek afdoende; de resultaten der nulpuntsbepalingen vindt men in Tabel I. (zie p. 468). De nulpuntsmetingen zijn gedeeltelijk afkomstig van Dr. J. M. BURGERS, thans hoogleeraar te Delft.

§ 3. *Metingen in vloeibaar helium; bepaling van de sprongpunttemperatuur.* De weerstanden Tl-VIII-1916 en Tl-IX-1916 werden gebracht in den van een roerinrichting voorzienen cryostaat, afgebeeld in Comm. N°. 124*c*, fig. 4. Ter bepaling van het bedrag hunner weerstanden is gebruikt de tweede methode, genoemd in § 2; als vergelijkingsweerstanden deden hier dienst 0,01 Ω N°. 5169 en 0,001 Ω N°. 5229, geleverd door O. WOLFF. Steeds werd gemeten bij beide, met elkaar overeenkomende stroomrichtingen der ketens van weerstanden en compensatietoestel; bovendien werd, als sneller omtrent supra-geleiding beslissend, bij metingen beneden de sprongpunttemperatuur, de galvanometer waargenomen, als slechts in de keten der weerstanden de stroom werd gecommuteerd; in geval van supra-geleiding mocht dan geen verandering in stand gezien worden.

De temperaturen zijn bepaald door meting van den dampdruk van het heliumbad, waarna graphisch uit de resultaten van Comm. N°. 119 en N°. 147*b* de temperaturen zijn afgelezen. Dicht bij de sprongpunttemperatuur werd (5 Juni 1919) de druk van het bad met den kathetometer gevolgd; hieronder geven wij het diagram van een reeks waarnemingen (in dit temperatuurgebied is ongeveer 1 mm. druk = 0.01 graad).

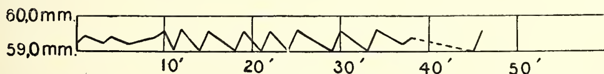


Fig. 1.

Ondanks het feit, dat de draden niet direct in aanraking met het vloeibare helium waren, reageerde bij hunne weerstandsmeting de galvanometer verrassend snel op de temperatuurschommelingen van het bad. De resultaten zijn neergelegd in Tabel II.

Uit Tabel II blijkt een constant verschil Δw te bestaan voor alle temperaturen; ondanks dezen additieven weerstand[1]) van Tl-VIII

[1]) Neemt men dezen additieven weerstand constant, dan wordt hij 0,00083 W_0 = 0,0037 Ω; voorshands moeten wij aannemen, dat hij grootendeels van de lasch afkomstig is.

TABEL II.

p_{Helium} in m.m. Hg.	T.	$W_{Tl\text{-}VIII\text{-}1916}$	$W_{Tl\text{-}IX\text{-}1916}$	$w_{Tl\text{-}VIII} = \left(\frac{W}{W_0}\right)_{Tl\text{-}VIII}$	$w_{Tl\text{-}IX} = \left(\frac{W}{W_0}\right)_{Tl\text{-}IX}$	$\Delta w = w_{Tl\text{-}VIII} - w_{Tl\text{-}IX}$
	273°.09 K.	4.4462 Ω	1.1502 Ω	1.00000	1.00000	
	4.24	0.0075	0.0009_6	0.0016_8	0.0008_4	0.0008_4
	3.33	0.0069	0.0008_3	0.0015_5	0.0007_2	8_3
80.—	2.49	0.0067	0.0007_9	0.0015_1	0.0006_9	8_2
70.—	2.42	0.0067		0.0015_1		
65.—	2.38	0.0066_5	0.0007_8	0.0015_0	0.0006_8	8_2
60.—	2.34	0.0066	0.0007_6	0.0014_9	0.0006_6	8_3
59.3	2.33	schommelt van 0.006_6 tot 0.002	schommelt om 0.0007	schommelt van 0.0014_9 tot 0.0004_5	schommelt om 0.0006	
58.6	2.33	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	

ten opzichte van Tl-IX worden beide bij dezelfde temperatuur supra-geleidend. Het gedrag van Tl-VIII bevestigt de vroeger met *Pb*-draden opgedane ervaring (Comm. N°. 133*d*, § 15), dat lasschen in een draad aan het supra-geleidend worden niet schaden. Het schommelen van den weerstand bij 2°.33 K. wordt veroorzaakt door de druk-

schommelingen in het bad over 0,6 mm. Hg, overeenkomende met 0,006 graad; thallium is dan in het gebied als voor kwik is af-

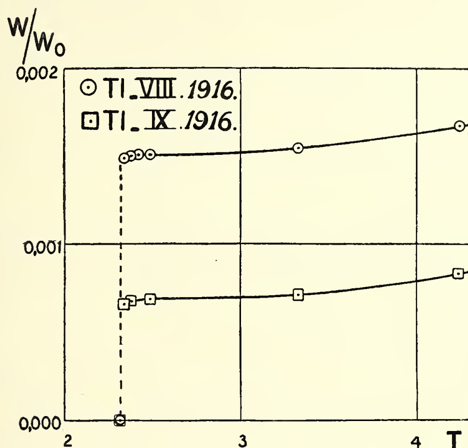


Fig. 2.

gebeeld in Comm. N°. 133*a*, pag. 24, fig. 6. Bij een stroomsterkte van 3,1 m.A. door de weerstanden valt de weerstand dus binnen een kleiner temperatuurgebied als bij kwik naar beneden; een dergelijke ongelijkheid was reeds vroeger tusschen kwik en tin gevonden. *Bij* $T = 2^\circ.32$ *K. is alle meetbare weerstand verdwenen.*

§ 4. *Bovenste grens van een micro-residueelen weerstand.* Deze weerstand wordt gevonden uit het quotient van minimaal waarneembaar potentiaalverschil en drempelwaarde van den stroom. Gevonden is:

15 April 1919, voor Tl-VIII $\frac{W}{W_{273^\circ.K.}} < 14.10^{-10}$ bij $p = 2{,}3$ m.m. Hg en

27 Mei 1919, voor Tl-IX $\frac{W}{W_{273^\circ.K.}} < 24.10^{-10}$ bij $p = 2{,}6$ m.m. Hg.

Het verschil in uitkomst kan voortvloeien uit de ongelijkheid in temperatuur, maar meer uit de ongelijkheid der stroomdrempelwaarde van beide draden (zie nader § 5). Vergelijkt men de waarde van $\frac{W}{W_{273^\circ.K.}}$ voor thallium met die voor andere suprageleiders (Comm.

N°. 133*d*, pag. 67) dan lijkt oogenschijnlijk het terugdringen van den micro-residueelen weerstand door een grootere temperatuurdaling beneden de sprongpunttemperatuur — gelijk uit metingen aan één draad van één metaal reeds vast staat — zich zelfs kenbaar te maken door de meting aan draden van verschillend metaal. Wij vestigen er echter de aandacht op, dat deze ruime conclusie niet te trekken is, vóór de grootte van den drempelstroom als functie van $T_{\text{sprongpunt}}-T$ en van de afmetingen van den draad bekend is en nadat is uitgemaakt, of een terugkeerende weerstand te danken is aan een enkele „slechte plaats", dan wel over de geheele lengte zetelt.

§ 5. *Drempelwaarde.* Bij enkele temperaturen is getracht, de drempelwaarde van den stroom te bepalen, dat is de sterkte van den door den draad gezonden stroom, die hierin weer een meetbaar potentiaalverschil opwekt. De uitkomsten worden gegeven in Tabel III.

De beide eerste waarnemingen in Tabel III wijzen aan, dat bij gelijke temperatuur voor draden van verschillenden diameter de grootheid $\frac{i}{r}$ veel meer een constante lijkt dan de stroomdichtheid. Deze grootheid komt voor in de uitdrukking voor het magnetisch veld aan het oppervlak van een draad, waardoor een stroom gaat.

F. B. Silsbee[1]) vestigde vooral de aandacht op den invloed van dit veld. De bepaling der drempelwaarde van het magnetisch veld voor thallium met behulp van uitwendige velden, en de vergelijking daarvan met de waarde van H, volgende uit $H=\frac{2i}{r}$, aan de hand der twee eerste waarnemingen in Tabel III (de draden Fl—VIII en Fl—IX dus als recht beschouwend), moeten leeren, of deze twee veldsterkten gelijk zijn en dus voor de verstoring van supra-geleiding het magnetisch veld de primaire factor is. De „slechte plaatsen", vroeger meermalen genoemd, zijn dan de plaatsen met kleinsten diameter, de door den stroom terugkeerende weerstand zetelt eerst slechts op deze plaatsen. Bovengenoemde proef met thallium is voorbereid naast een dergelijke op uitgebreider schaal met het meer handelbare tin; men bedenke echter, dat bij terugkeer van den weerstand bij groote stroomsterkten al spoedig een zoo groote warmteontwikkeling plaatsgrijpt, dat eerst de draad en bij doorsmelten van dezen de galvanometer gevaar loopt; dit maakt de bepaling van groote stroomdrempelwaarden zeer gewaagd.

[1]) F. B. Silsbee. Scient. Pap. Bur. of Stand. N°. 307 (1917).

Indien men aanneemt, dat bij supra-geleiding de stroom alleen in een uiterst dun laagje aan of langs het oppervlak van den draad loopt en ieder element der doorsnede van dit laagje bij zekere

TABEL III.

Datum.	Weerstand.	Diameter in m.m.	Doorsnede in m.m.²	p_{He} in m.m. Hg.	Temperatuur [1])	Drempelwaarde in ampères	Stroomdichtheid in Ampères per m.m.²	$\frac{i}{r}$ in $\frac{\text{Amp.}}{\text{m.m.}}$
25 April 1919	Tl-VIII-1916	0.2	0.031	2.3	1.3_6	1.57	50.0	15.7
27 Mei 1919	Tl-IX-1916	0.5	0.196	2.6	1.3_8	3.6	18.4	14.4
»	»	»	»	55 à 56	2.29	0.25_3	1.3	1.0
5 Juni 1919	»	»	»	54	2.28	0.62_5	3.2	2.5
»	»	»	»	58	2.31	0.12_6	0.6	0.5

[1]) De beide eerste temperaturen van deze tabel zijn afgeleid uit een grafische voorstelling, voor welke naar Comm N⁰. 159 verwezen wordt.

stroomverzadiging, afhankelijk van de temperatuur, ophoudt supra-geleidend te zijn, geeft sommeering over de geheele laag den drempelstroom en komt men ook voor draden van verschillenden diameter tot de standvastigheid van $\frac{i}{r}$. Deze aanname van stroomverzadiging langs het oppervlak kan echter het door Silsbee geopperde verband tusschen de drempelwaarden van stroom en magnetisch veld niet verklaren.

Natuurkunde. — H. KAMERLINGH ONNES en W. TUYN: *Verdere proeven met vloeibaar helium. R. Over den electrischen weerstand van zuivere metalen, enz. XI. Metingen betreffende den electrischen weerstand van gewoon lood en van uraniumlood beneden* 14° *K.* (Mededeeling N°. 160*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden).

§ 1. *Doel van het onderzoek. Methode van vervaardiging der weerstanden.* In Comm. N°. 133*d* § 13β wordt vermeld, dat lood „Kahlbaum" bij het kookpunt van vloeibaar helium supra-geleidend was en dit bleef bij 4,°3 K., de hoogste temperatuur, met den gebruikelijken cryostaat voor vloeibaar helium bereikbaar; in § 15 derzelfde Comm. werd uit de grootte der stroomdrempelwaarde bij 4,°25 K de sprongpunttemperatuur geschat op ongeveer 6° K. Het hieronder vermelde onderzoek had tot doel, de sprongpunttemperatuur van lood nauwkeuriger vast te stellen, alsmede een verschil in sprongpunttemperatuur van lood en uraniumlood (*Ra G*) op te sporen en het verloop van den weerstand van lood met de temperatuur, boven het sprongpunt en zoo mogelijk tot aan 14°,1 K, de laagste vloeibare waterstoftemperatuur, na te gaan. Betreffende een mogelijkerwijs verschillende sprongpunttemperatuur voor isotopen leek het niet onmogelijk, dat het ontstaan der suprageleiding door de kernmassa werd beïnvloed [1]).

Voor de vervaardiging der weerstanden gebruikten wij lood „Kahlbaum" en uraniumlood (*Ra G*), waarvan Prof. HÖNIGSCHMID te Weenen ons zeer welwillend 16,5 gram ter beschikking stelde; gewoon lood van niet radio-actieve bronnen heeft een atoomgewicht 207,20, het gebruikte *Ra G* uit Bröggerit heeft een atoomgewicht 206,06 [2]). Van beide soorten lood zijn draden gespoten en hiervan weerstanden vervaardigd op de wijze, in § 1 van Comm. N°. 160*a* beschreven; de chemische eigenschappen van het metaal maakten, dat met minder voorzorgen kon volstaan worden als bij de vervaardiging der Tl-weerstanden, zoodat dan ook een der weerstanden niet in een glazen buisje met heliumgas van de buitenlucht afgesloten is. Gebruikt zijn

[1]) Zie omtrent de eigenschappen van isotopen het artikel van K. FAJANS in het Elster-Geitel-Festschrift (Vieweg) en het Presidential Address to the American Association at Baltimore, Dec. 1918 van T. W. RICHARDS.

[2]) Volgens schrijven der firma, dd. 17 Mei 1916, bevat lood „KAHLBAUM" een spoor Cu en Fe, de totale verontreiniging is minder dan 0,01 %; in het schrijven, dd. 8 Dec. 1916, geeft zij nader op een verontreiniging met 0,002 % Cu en Fe. Voor een overzicht van het atoomgewicht van loodisotopen zie F. W. ASTON „Isotopes", London 1922.

de weerstanden *Pb*-1919-*B*, diameter 0,5 m.m. en niet ingesloten in eene heliumomgeving, *Pb*-1919-*I*, diameter 0,12 m.m. en ingesloten in eene heliumomgeving en *Isotoop Pb*-1919-*I*, in afmetingen zooveel mogelijk aan *Pb*-1919-*I* gelijk en op dezelfde wijze behandeld.

§ 2. *Inrichting van den cryostaat.* De cryostaat, waarmede de proeven gedaan zijn, vervaardigd door en onder toezicht van den bedrijfschef van het Nat. Lab., den Heer G. J. FLIM, gelijkt in grove trekken op die, beschreven in Comm. N°. 124*b*. Kenmerkend voor haar is, dat de te meten voorwerpen zich bevinden in heliumdamp of -gas (dit laatste van zeer lage temperatuur); door hare ingebruikneming is het temperatuurgebied tusschen het kookpunt van helium (4°.2 K.) en de laagste temperatuur, met vloeibare waterstof bereikbaar (14°.1 K.), voor de eerste maal overbrugd. Voor hare inrichting zie fig. 1. In het geheel verzilverde vacuumglas *A* hangt in omgekeerden stand een geheel verzilverd vacuumglas *B*, uitmondend in een enkelvondige, verzilverde glazen buis; de klokvormige ruimte binnen dit glas is de experimenteerruimte. In deze ruimte bevinden zich de weerstanden (in fig. 1 is er slechts één, *W*, geteekend) en de heliumgasthermometer *Th*. Het boveneinde van *B* mondt uit buiten den cryostaat en is verbonden met den gashouder; *B* heeft daar een regelkraan *K* voor het afblazen (niet op de teekening zichtbaar). Het vloeibare helium komt binnen door de inlaat *D*; de vlotter *C* geeft de hoogte van den heliumspiegel aan. Staat de kraan *K*, voerende naar den gashouder, open, dan vult het helium zoowel *B* als *A*; men kan bij de aanvang der proef dus meten bij het kookpunt van vloeibaar helium. Wordt de kraan *K* gesloten, dan drijft in korten tijd de zich vormende heliumdamp het vloeibare helium uit de klokvormige cryostaatruimte; door openen der kraan *K* en aanzetten van de electrische verwarming in de stookspiraal *F*

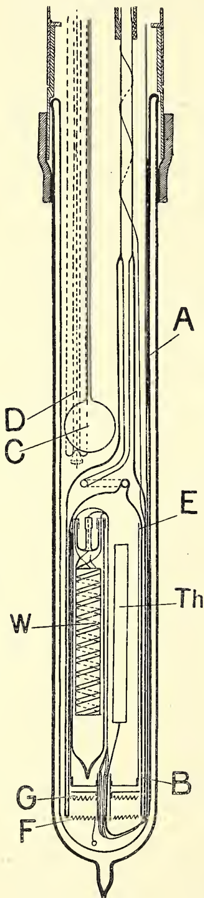


Fig. 1.

wordt het mogelijk, een constanten dampstroom door de cryostaatruimte te zenden, welke stroom door electrische verhitting met behulp van de verwarmingsspiraal G op de gewenschte temperatuur wordt gebracht; de vloeistofspiegel van het verdampende helium bevindt zich dus tusschen F en G. De koperen mantel E binnen de klok draagt bij tot het verkrijgen eener gelijke temperatuur over de geheele ruimte; nadere proeven moeten uitwijzen, in hoever deze gelijkheid reeds met de beschreven inrichting is bereikt. De eerste afkoeling verbruikt zeer veel vloeibaar helium.

§ 3. *Weerstands- en temperatuurbepaling.* De weerstanden zijn gemeten door vergelijking der uitslagen van den galvanometer, wanneer verbonden met de uiteinden van een onbekenden en bekenden weerstand (0,001 of 0,01 Ω O. WOLFF); de weerstanden zijn evenredig met de gemiddelden der uitslagen in beide stroomrichtingen, gelijk uit de vergelijking der uitslagen voor 0,001 en 0,01 Ω volgt.

De temperaturen zijn bepaald met een heliumgasthermometer van constant volume, de barometerstand is afgelezen op een aneroïde. Bij de meting op 18 Mei 1920 bedroeg de nulpuntsdruk van den thermometer ongeveer 1140 c.m.; daar deze druk niet geschikt was voor nauwkeurige bepaling, is die bij de temperatuur van het vloeibare helium als ijkingspunt aangenomen (deze temperatuur volgde uit de dampspanning van het bad).

Om minder moeite te hebben met de correcties op de voorloopige internationale KELVIN-schaal, welke correcties in en beneden het gebied van vloeibare waterstof onvoldoende bekend waren, werd voor de metingen op 28 Mei 1920 de nulpuntsdruk van den thermometer verminderd tot 290 cm.; als ijkingspunten doen dienst de spanningen van den thermometer, geplaatst in vloeibaar helium (28 Mei 1920) en in vloeibare waterstof (29 Mei 1920); de temperaturen dezer punten volgen wederom uit de dampspanningen van het bad, onder gebruik der gegevens in Comm. N°. 147*b* en N°. 156*b*.

Voor de correctie der aanwijzingen van den thermometer op de voorloopige internationale KELVIN-schaal bij waterstof- en heliumtemperaturen stonden ter beschikking de data van Comm. Suppl. N°. 34*a*, pag. 17, noot 4 (verkregen uit de gegevens van Comm. N°. 102*c*), waarbij $B_{-254^\circ \mathrm{C.}} = 0$ gesteld is, alsmede nog uit Comm. N°. 119 § 5*b* $B_{4^\circ,29\mathrm{K.}} = -0{,}000047$[1]); Tabel V van Comm. N°. 156*a*

[1]) De $B = -0{,}000047$ is die, afgeleid volgens $pv = RT + \frac{B}{V}$; de verder in dit nummer genoemde B's zijn echter die volgens $pv = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right)$, overeenkomstig de in noot 360 van Comm. Suppl. N⁰. 23 vermelde wijziging in de notatie.

TABEL I.

Temperatuur.	*B.* Oude waarnemingen.	*B.* Nieuwe waarnemingen.	Δt [1]) (Nulpuntsdruk heliumthermometer = 1000 m.m.). Oude waarnemingen.	Δt [1]) (Nulpuntsdruk heliumthermometer = 1000 m.m.). Nieuwe waarnemingen.
20°.5 K.		— 0.00010		+ 0.04_5
19.1	0.00000		+ 0.03_9	
4.29	— 0.00305		+ 0.05_1	
4.22		— 0.00347		+ 0.05_2
3 71		— 0.00420		+ 0.05_3
3.44		— 0.00538		+ 0.05_7

Wij maken verder gebruik van de nieuw berekende Δt's en leiden hiermede af tabel II.

TABEL II.

Vulling I. p_0°C = 1140 c.m. 10 Mei 1920.

$T_{\text{dampsp.}}$	Δt	$T_{\text{He, ongecorrigeerd.}}$	p in gew. m.m. Hg.	$\frac{p}{T_{\text{He}}}$.
4°.20 K.	0.60	3.60	151.8	42.1_6

Vulling II. p_0°C = 290 c.m. 28 en 29 Mei 1920.

$T_{\text{dampsp.}}$	Δt	$T_{\text{He, ongecorrigeerd,}}$	p in gew. m.m. Hg.	$\frac{p}{T_{\text{He}}}$.
20°.37 K.	0.13	20.24	209.7	10.3_6
4.22 K.	0.15	4.07	42.7	10.4_8

[1]) $\Delta t = (T - T_0)\left(\frac{T_{100}\,B_{100} - T_0\,B_0}{100\,V}\right) - \left(\frac{TB_T - T_0 B_0}{V}\right)$, waarin V het gasvolume in den thermometer, uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume; de C's zijn volgens berekening zelfs bij groote dichtheid te verwaarloozen.

geeft een overzicht der correcties, met bovenstaande gegevens bere kend. Volgens noot 1 en 3, pag. 27, Comm. N°. 156*a* is hierbij genomen $B_0 = 0{,}000499$, $B_{100} = 0{,}000476$, $\alpha_{i\,He} = 0{,}0036614$ en is de invloed der C's te verwaarloozen. [1])

Nieuwe, eerlang te publiceeren bepalingen van helium-isothermen bij $T = 20°{,}5$, $4°{,}2$, $3°{,}7$ en $3°{,}4$ K. leverden voorloopig nieuwe waarden voor B, die dus ook weder andere correcties op de voorloopige internationale Kelvin-schaal medebrengen; zij zijn grooter dan die in Tabel V, Comm. N°. 156*a* en de aansluiting aan die voor hoogere temperaturen verloopt minder fraai. Volledigheidshalve geven we hiervan eene vergelijking in Tabel I. (zie p. 478).

§ 4. *Temperatuur van het sprongpunt.* Op 18 en 28 Mei 1920 bleken alle drie de weerstanden supra-geleidend in vloeibaar helium en gedroegen zich dus als gewoonlijk. Vervolgens werd de cryostaat door electrische verwarming van het verdampte helium geleidelijk op hooger temperatuur gebracht. Op zeker oogenblik verliep de galvanometer snel over 35 cM. op de schaal en was blijkbaar het sprongpunt bereikt; de plotselinge uitslag pleit voor de bruikbaarheid van den cryostaat bij niet te hooge eischen. Herhaling van het opwarmen (op langzamer wijze) bevestigde het eerste resultaat. Onder standvastig houden der temperatuur werd de thermometer bij het sprongpunt afgelezen. De resultaten zijn neergelegd in tabel III.

TABEL III.

Datum.	Vulling.	$p_{gasthermometer}$ in gew. m m. Hg.	$T_{He,\ ongecorrigeerd.}$	$\Delta t.$	$T.$
18 Mei 1920.	I	263.6	6.2_5	0.58	$6°.8$ K.
28 Mei 1920.	II	73.9	*a.* 7.0_8	0.15	*a.* 7.2_3
			b. 7.1_3	0.15	*b.* 7.2_8

Bij vulling II is *a.* berekend door interpolatie tusschen de ijkingspunten $20°{,}24$ en $4°{,}07$, *b.* door alleen gebruik te maken van het

[1]) Men moet aan deze waarden voor B_0, B_{100} en $\alpha_{i\,He}$ vasthouden om de correcties op de voorloopige internationale Kelvinschaal te krijgen. Metingen wijzen reeds uit, dat juister gebruikt hadden kunnen worden $B_0 = 0{,}000513$, $B_{100} = 0{,}000492$ en $\alpha_{i\,He} = 0{,}0036613$ (Comm. N°. 102*b*, Tabel I en Comm. N°. 156*a*, pag. 22, noot 1); dit zou leiden tot een *tweede* voorloopige internationale Kelvinschaal (helium-Avogadro-schaal) en daarom behouden wij de eerste B's.

ijkingspunt 20°,24, op dezelfde wijze als bij vulling I alleen gebruik moest worden gemaakt van het ijkingspunt 3°,60.

De overeenstemming tusschen de metingen met vulling I en II is slecht. Berekent men bij vulling II met de druktoeneming 10,3[6] m.m. per graad de temperatuur van het vloeibare helium op 28 Mei 1920, dan levert deze berekening 4°,27 K, terwijl de dampspanning 4°,22 K gaf (tabel II); dit pleit voor de metingen op 28 Mei 1920. Neemt men verder in aanmerking de groote Δt's bij vulling I, dan verdient een bepaling met vulling I minder vertrouwen dan een met vulling II. *Wij nemen T sprongpuntlood* = 7°,2 *K*, een nauwkeuriger bepaling blijft echter gewenscht.

§ 5. *Vergelijking der sprongpunttemperaturen van lood en uraniumlood* (*Ra G.*). Op 18 Mei 1920 werd de kruisdraad van den kathetometer ingesteld op den kwikmeniscus in het open been van den thermometer bij den druk, behoorende bij de sprongpunttemperatuur van Pb-1919-I (de meniscus in het gesloten been moet natuurlijk steeds op hetzelfde merkteeken ingesteld zijn). Na daling der temperatuur werd Isotoop Pb-1919-I in den weerstandskring geschakeld en de temperatuur opgevoerd. Verliep de galvanometer, omdat de weerstand door het sprongpunt ging, dan passeerde ook de meniscus in het thermometerbeen den kruisdraad; dit verschijnsel was zeker tot op 1 mm. Hg: *lood* ,,KAHLBAUM'', *atoomgewicht* 207,20 *en uraniumlood* (*RaG*), *atoomgewicht* 206,06 *hebben met een nauwkeurigheid van* $^1/_{40}$ *graad dezelfde sprongpunttemperatuur*. Hetzelfde resultaat leverde *Pb*-1919-*B*; een invloed der kleinere stroomdichtheid wegens den grooteren diameter viel niet te bespeuren (de meetstroom bedroeg steeds 7,8 m.A.).

§ 6. *Weerstanden boven de temperatuur van het sprongpunt.* De resultaten dezer metingen zijn neergelegd in figuur 2; het meest rechtsche, binnen een vierkant geplaatste punt is het resultaat eener meting in vloeibare waterstof. Als sprongpunt is 7°,2 K. genomen. Voor een goede aansluiting der kromme aan die in het gebied van vloeibare waterstof moet zij getrokken worden als op de teekening; daardoor is hare aansluiting aan de geteekende punten gebrekkig. De gestreepte kruisjes hebben de volgende beteekenis: het gevonden verschil in sprongpunttemperatuur op 18 en 28 Mei 1920 worde geheel geweten aan een te groote berekende druktoeneming per graad als gevolg eener te groot genomen Δt op 18 Mei; alle andere temperaturen moeten dan ook omgerekend worden en deze omrekening levert de kruisjes. Hoewel deze benadering theoretisch gedeeltelijk

onjuist is, omdat niet T, maar $T—\Delta t$ procentsgewijze bij elke temperatuur evenveel zou moeten toenemen, pleit haar resultaat voor de geopperde veronderstelling.

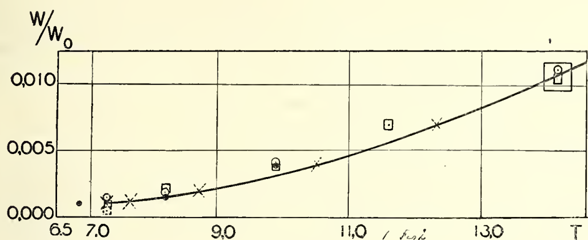


Fig. 2.

•	*Pb*—1919—*I*,	18 Mei 1920.
⊙	Isotoop *Pb*—1919—*I*,	18 Mei 1920.
⊞	*Pb*—1919—*B*,	18 Mei 1920.
⊡	*Pb*—1919—*B*,	28 Mei 1920.

× Herleide waarnemingen: § 6.

Natuurkunde. — L. HAMBURGER: „*Over centra van luminescentie en veranderingen van den gasdruk in spectraalbuizen bij electrische ontladingen.*" II. [1])

(Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en P. ZEEMAN.)

§ 1. *Inleiding.*

Proefnemingen door den schrijver in 1916 verricht, leerden hem, dat gelijkstroom-ontladingen bij het passeeren door niet te verdunde gassen aanleiding geven tot drukverschillen, welker waarde bij voldoende stroomdichtheid dertig procent en meer van den totaaldruk kan bedragen. Een eerste mededeeling hieromtrent geschiedde in het begin Juli 1917 verschenen proefschrift van den schrijver[2]). Bij deze onderzoekingen werden dergelijke drukveranderingen bij tal van gassen van zeer uiteenloopenden aard zooals argon, neon, helium, stikstof, waterstof waargenomen; vastgesteld werd, dat de gevonden effecten bij argon zeer groot, bij waterstof bijkans niet waarneembaar waren, en opgemerkt, dat het druk-effect met de stroomsterkte (l.c. p. 94) en met den wortel uit het moleculair-gewicht moet toenemen (l.c. p. 107).

Vier maanden na het verschijnen van dit proefschrift publiceerde F. SKAUPY[3]) een korte mededeeling, waarbij vermelding werd gedaan van door hem (slechts) bij edelgassen opgemerkte druk-verschillen bij gelijkstroom-ontladingen, welker grootte vergeleken met het door ons gevonden effect klein was in verband met de geringe stroomdichtheid, welke door hem werd toegepast.

April 1920 deelde schrijver dezer mededeeling [1]) nadere theoretische opvattingen en quantitatieve berekeningen mede omtrent de gevonden effecten, terwijl F. SKAUPY zich in den loop van hetzelfde jaar tot enkele qualitatieve opmerkingen bepaalde [4]), welke trouwens meer op het verschijnsel der electro-strictie betrekking hadden, welke volgens onze meening slechts een ondergeschikte rol kan spelen.

Tenslotte verscheen van de hand van A. RÜTTENAUER [5]) medio 1922

---

[1]) Voor I zie L. HAMBURGER, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., **28**, 1168—1185 ('20).

[2]) L. HAMBURGER, Proefschrift Delft 1917. Vergel. ook Versl. Kon. Akad. van Wetensch., **26**, 1069 ('17). Zeitschr. f. Wissensch. Phot., **18**, 1 ('19).

[3]) F. SKAUPY, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **19**, 264—'67. Nov. Heft, '17.

[4]) F. SKAUPY, Zeitschr. f. Physik **2**, 215. Aug. Heft, '20.

[5]) A. RÜTTENAUER, Zeitschr. f. Physik **10**, 269—274 ('22).

een publicatie over een belangrijk experimenteel onderzoek, waarin de drukverschillen voor edelgassen nader werden onderzocht en de afhankelijkheid der gevonden effecten van verschillende variabelen door een benaderende „empirische" formule werd gegeven.

§ 2. *Doel.*

Wij stellen ons, na met het bovenstaande onze prioriteit geconstateerd te hebben, met deze mededeeling ten doel:

1°. aan te toonen, dat de proefondervindelijke resultaten verkregen door A. RÜTTENAUER bij zijn uitbreiding der onderzoekingen omtrent het drukeffect beantwoorden aan de door ons in I ontwikkelde theoretische formules waarin tevens het bruikbare deel van RÜTTENAUER's empirische formule besloten is;

2°. vast te stellen, dat aangaande den grondslag van SKAUPY's theoretische opvatting van het druk-effect ernstige bedenkingen bestaan;

3°. uit RÜTTENAUER's belangwekkende bepalingen nadere consequenties te trekken, mede in verband met onze vroegere gegevens op dit gebied en onze eveneens in ons proefschrift gepubliceerde objectieve, quantatieve bepalingen, omtrent licht-emissie bij gelijkstroomontladingen in spectraalbuizen.

§ 3. *Formule ter berekening van het druk-effect.*

RÜTTENAUER geeft de empirische formule:

$$\Delta p = f \frac{Ag\sqrt{M}}{p} \cdot \frac{l}{Q}$$

waarin Δp het gevonden drukverschil, f een constante, A de stroomdichtheid, g de spanningsgradiënt, M het moleculair-gewicht, p de totaal-gasdruk, l de lengte van de pos. zuil, Q de dwarsdoorsnede ervan voorstellen.

Men ziet hieruit, dat RÜTTENAUER experimenteel vindt, dat het druk-effect omgekeerd evenredig met den totaal-gasdruk zou zijn [1]), terwijl schrijver dezes, eveneens proefondervindelijk, aantoonde, dat Δp weinig of niet — bij niet al te groote variaties van p — met p veranderde [2]).

Hoe is dit verschil in uitkomst te verklaren?

---

[1]) Hetgeen trouwens ook reeds door F. SKAUPY in zijn eerste publicatie ('17) werd vermeld.

[2]) RÜTTENAUER meent ten onrechte, dat door mij evenals door SKAUPY zou gevonden zijn, dat bij argon het druk-effect omgekeerd evenredig met den gasdruk ware. Door ons werd integendeel opgemerkt, dat binnen zekere grenzen het drukeffect een zeer geringe variabiliteit ten opzichte van den gasdruk vertoonde.

Bij vergelijking van RÜTTENAUER's onderzoekingen met de onze blijkt het, dat door ons betrekkelijk nauwe capillairen tot stroombaan zijn gebruikt, door den Duitschen onderzoeker daarentegen betrekkelijk wijde buizen. Wij hebben echter reeds vroeger afgeleid, dat voor deze gevallen twee verschillende formule's moeten gelden en wel als gevolg daarvan, dat men bij wijde buizen voor het in rekening brengen der diffusie-verschijnselen de wetten van POISEUILLE, voor nauwe die van KNUDSEN-LANGMUIR heeft toe te passen. In het eerste geval toch heeft men het electrisch massa-transport $c_1 \frac{A\,Q}{a\,p}$ [1]) gelijk te stellen met

$$c_2 \frac{D^4}{l}(p_2 - p_1)\sqrt{\frac{T}{M}}\ ^{2})\,^{*})$$

in het tweede geval met

$$c_2 \frac{D^3}{l}\frac{p_2 - p_1}{p}\sqrt{\frac{T}{M}}\ ^{3})\,^{*})$$

In het eerste geval is dan de theoretische formule voor het drukeffect: — in aanmerking nemend, dat voor buizen met ronde doorsnede $Q = \frac{\pi D^2}{4}$ —

$$p_2 - p_1 = \Delta p = f_1 \frac{AQ}{ap}\frac{l}{D^4}\sqrt{M} = f_1 \frac{A}{a'p}\cdot\frac{l}{Q}\sqrt{M}\ .\ .\ .\ (I)$$

in het tweede geval

$$\Delta p = f_2 \frac{AQ}{a}\cdot\frac{l}{D^3}\sqrt{M} = f\frac{A}{a'}\cdot\frac{l}{D}\sqrt{M}\ .\ .\ .\ .\ (II)$$

waarin

$$f_1 = \frac{c_1}{c_2\sqrt{T}}\quad,\quad f_2 = \frac{c_1}{c_3\sqrt{T}}\quad \text{en}\quad a_1 = a\,.\left(\frac{4}{\pi}\right)^2$$

Stellen wij, op later aan te duiden gronden, den gradiënt g omgekeerd evenredig met a, dan kunnen wij de vergelijkingen I en II aldus schrijven:

$$\Delta p = f\frac{Ag}{p}\cdot\frac{l}{Q}\sqrt{M}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (III)$$

resp.

---

[1]) Waarin c_1 een constante is. Zie voorts Vergel. 9, p. 1180, Versl. Akad. 1920. De factor Q is ingevoerd, omdat A thans stroom*dichtheid* symboliseert, in onze vorige mededeeling stroom*sterkte*.

[2]) Zie Vergel. 3, p. 1172. Versl. Akad. 1920. [3]) Zie Vergel. 1, p. 1172 l. c.

*) Deze Vergelijkingen zijn uit de Vergelijkingen 1 en 3, p. 1172 Versl. Ak. '20 verkregen na vermenigvuldiging met $1/p$. Zulks is geschied op grond van het in noot 3, p. 1175 onzer mededeeling van 1920 opgemerkte.

$$\Delta p = f A g \frac{l}{D} \sqrt{M} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

waarvan vergel. *III* moet geldig zijn voor buizen, welker diameter groot is ten opzichte van de vrije weglengte der corpuscula, hetgeen inderdaad bij de proeven van RÜTTENAUER het geval is. Vergelijking *III* is, zooals men ziet, met de empirische benaderingsformule van RÜTTENAUER identisch.

§ 4. *Over den invloed van den potentiaal-gradiënt op het druk-effect.* De „empirische" invoering van den potentiaal-gradiënt door RÜTTENAUER in de druk-effect-vergelijking kan op de toetsing aan drie soorten waarnemingen teruggevoerd worden:

a. de afhankelijkheid van de waargenomen waarden van het druk-effect van den potentiaal-gradiënt, bij eenzelfde stroombuis en eenzelfde gas bij verschillende stroomdichtheden;

b. de afhankelijkheid, wanneer de diameter van de ontladingsbuis gevarieerd wordt;

c. de afhankelijkheid, wanneer de aard van het gas gewijzigd wordt

Ad a moeten wij opmerken, dat een critische beschouwing van de door RÜTTENAUER gepubliceerde getallen leert, dat de variatie van den gradiënt onregelmatig en bovendien geringer is dan de onderlinge afwijking der waarden, welke voor $\frac{p \Delta p}{Ag.l\sqrt{M}}$ worden gevonden, welke waarden bij benadering constant dienden te zijn. Zoo wisselt bijv. in tabel 4 p. 272 van RÜTTENAUER's publicatie de gradiënt voor argon tusschen 1,87 en 2,36, terwijl de „constante waarde" $\frac{p \Delta p}{Ag.l\sqrt{M}}$ maximaal wisselt tusschen 3,70 en 4,98. Overigens schijnt de onzekerheid in de bepalingen van den gradiënt niet gering geweest te zijn. Terwijl in ons proefschrift de gradiënt met toename der stroomdichtheid afnam, blijkt deze bij de onderzoekingen in tabel 3 door RÜTTENAUER medegedeeld in zeer geringe mate toe te nemen, in tabel 5 daarentegen in sterke mate, af te nemen. Voor deze categorie van gevallen kan men dus beter g door een constante waarde vervangen en wordt de empirische formule met onze theoretische vergelijking (I) identisch.

Dit is dus in overeenstemming met onze in de vorige publicatie (l.c. p. 1180) geuite opmerking, dat „voor het geval de aard der dragers zich niet wijzigt" (dus voor een bepaald gas) en voor „niet sterk varieerende spanning" (potentiaalval) a een constante is.

Ad b. Hier is de experimenteel bepaalde invloed van g onmiskenbaar. Deze invloed is, voor zoover het de gevolgen van g voor

een bepaald gas betreft, ook theoretisch begrijpelijk. Hij volgt reeds direct uit de — op de bewegingsvergelijking der electrische geladen deeltjes in het spanningsveld berustende — vergelijking (4) onzer vorige mededeeling (I l.c. p. 1175), waaruit de evenredigheid met den potentiaal-val V blijkt, mits het karakter der dragers geen verandering met V ondergaat.

Wij mogen dit dus reeds uit dien hoofde ook in de vergelijking van het massa-transport door den electrischen stroom

$$\text{massa-transport} = \frac{1}{a}\,Q\,.\,A\,.\,\frac{760}{p}\,.\,2{,}32\;10^{-4}\;{}^{1})$$

(vergel. (9) mededeeling I) tot uitdrukking brengen, door hierin $\frac{1}{a}$ te vervangen door een factor, bg, waarin b voor een bepaald gas een constante is. Dus: $\frac{1}{a.g} = b$ of $ag =$ constant.

Trachten wij dit ook direct uit het wezen van de stroomgeleiding af te leiden en daaruit tevens te leeren, of b voor verschillende gassen al of niet eenzelfde waarde heeft. Wij herinneren er dan aan, dat vergelijking (9) van mededeeling I ons leert, dat het drukeffect evenredig moet zijn met het deel $\frac{1}{a}$ der stroomgeleiding, hetwelk door met massa beladen ionen plaats vindt. Dit deel is evenredig met de concentratie der ponderabele ionen. De questie is daarom te herleiden tot de vraag, of door toename van g de concentratie der ionen kan toenemen. In geval van evenredigheid zal dan van zelf de vergelijking $ag = constant$ toegepast mogen worden.

Deze betrekking zal inderdaad geldigheid hebben bij electropositieve en edelgassen, wanneer de elementaire theorie van J. Franck en G. Hertz [2]) aanvaard wordt, waarbij, gelijk bekend, volkomen elastische botsingen tusschen electron en atomen verondersteld wordt, tot — onder invloed van het electrische veld — het electron zulk een afstand heeft afgelegd, en daarbij zooveel energie verzameld heeft, dat haar energie de waarde overtreft, welke met de ioniseeringsspanning verbonden is. Hoe grooter g, hoe korter de tijd, waarin deze waarde verkregen wordt; het aantal ioniseeringen per tijdseenheid zal recht evenredig zijn met g.

Later hebben Franck en Hertz [3]), evenals C. D. Child [4]) in aan-

---

[1]) Omtrent den factor Q in den teller, zie noot 1, p. 484.

[2]) J. Franck en G. Hertz. Verh. d. D. phys. Ges. **18**, 213 ('16).

[3]) J. Franck en G. Hertz. Phys. Zeitschr. **20**, 132 ('19).

[4]) C. D. Child. Phil. Mag. (6) 27, 278 ('14). Phys. Rev. (2) **15**, 33 ('20).

sluiting aan de theorie van N. BOHR aangenomen, dat onelastische botsing ook reeds plaats kan vinden vóór de ioniseerings-spanning is bereikt, waarbij dan een verspringing van één der electronen van het atoom naar een meer naar buiten gelegen baan zal plaats vinden. Deze energie kan dan bij terugkeer in de normale baan uitgestraald worden. Toch zal door drieërlei oorzaak het resultaat der elementaire theorie benaderd worden:

I. Door opname der uitgestraalde energie door absorptie van buur-atomen (COMPTON)[1].

II. Door toeneming volgens quanta van de energie van langzame electronen bij de botsing met gedisloqueerde atomen („botsingen van de tweede soort" in de theorie van O. KLEIN en S. ROSSELAND; zie ook § 5).

III. (In geringe mate) door hernieuwde botsing tusschen gedisloqueerd atoom en (snel) electron, voordat de eerste door straling energie verloren heeft (K. J. VAN DER BIJL)[2].

Men kan daarom voor electropositieve en edelgassen in overeenstemming met onze conclusie uit vergel. (4) mededeeling I inderdaad verwachten, dat voor elk dier gassen afzonderlijk de betrekking $a \,.\, g = const.$ bij benadering zal geldig zijn, zoolang de aard der dragers geen karakteristieke wijziging ondergaat. In dat geval toch zal de uit I—III voortvloeiende energie-compensatie steeds eenzelfde percentage uitmaken. Deze compensatie zal evenwel voor verschillende gassen zeer verschillend moeten zijn. Zoodat wij, waar ook de ioniseeringsspanningen zoo belangrijk uiteenloopen, tot de voor de hand liggende conclusie genoopt worden, dat de waarde van $a g$ voor verschillende (edel)gassen verschillend zal zijn. Wij komen hierop ad c terug.

Dat overigens empirisch ad b (hoofdzakelijk als gevolg van waarnemingsfouten) afwijking te constateeren is tusschen een zich op formule III baseerende berekening en de waarneming, blijke uit het volgende voorbeeld (argon); terwijl formule III zou doen verwachten, dat de waarde van

$$\frac{Q \,.\, p \,.\, \triangle p}{A g \sqrt{M}\, l} \,.\, 10^5$$

constant zoude zijn, leert een beschouwing van de door RÜTTENAUER gepubliceerde getallen, dat bijv. (in tabel 5) voor eenzelfde edelgas in een bepaald geval (waarbij de druk van 0,5 tot 0,64 mm., de

---

[1]) K. T. COMPTON. Phys. Review (2) **15**, 476, 1920.

[2]) K. J. VAN DER BIJL. Phys. Rev. **10**, 546 ('17).

stroomdichtheid van 1,49 tot 1,21 A/cm^2. en *de buisdoorsnede van* 2,01 *cm^2. tot* 0,454 *cm^2. varieert)* de „constante", welke ca. $2{,}3 \,.\, 10^{-5}$ bedraagt, de maximale afwijking van $0{,}7 \,.\, 10^{-5}$ vertoont.

Tegenover het feit van zulk een maximale afwijking van ca. 30°/₀ staat echter, dat bij de waarnemingen van RÜTTENAUER de waarden van den spanningsgradiënt voor eenzelfde gas zich onderling maximaal verhouden als 1 tot 4. Wij achten daarom (zie ook onze berekening bij stikstof p. 491 voetnoot) het effect van g, boven de waarnemingsfouten uitstekend, aanwezig.

Het feit van deze theoretische en empirische vaststelling der benaderde *evenredigheid van het druk-effect* met Ag dus *met de toegevoerde energie*, achten wij van groot belang. Het stemt geheel overeen met de door onze objectieve metingen vastgestelde evenredigheid der lichtemissie van de pos. zuil met de toegevoerde energie. Wij komen op dit punt van gelijktijdige en quantitatieve paralleliteit straks terug. (Zie § 5).

Ad c. Wij merkten reeds op, dat men voor verschillende gassen een uiteenloopende waarde voor ag resp. b dient te verwachten. Dit is in tegenstelling met RÜTTENAUER's opvatting; deze onderzoeker toch meent — met betrekking tot zijn empirische formule — de druk-effecten voor verschillende soorten van gassen vergelijkbaar te mogen stellen en neemt aan, dat f voor verschillende gassen eenzelfde waarde heeft. Wij meenen, dat de wijze, waarop de invoering van g in de empirische formule van het druk-effect door RÜTTENAUER is geschied, kwalijk kan worden aanvaard. Hij is daarbij klaarblijkelijk door de uitkomsten bij argon en helium (tabel 4 zijner mededeeling) geleid; inderdaad vinden wij hier slechts een maximale afwijking van ca. 15°/₀.[1]) Wij hebben echter behalve op grond der theoretische verwachting, ook op grond van het volgende aanleiding hier aan toeval te denken. Bij de desbetreffende berekende constanten is door RÜTTENAUER bij gebrek aan bepalingen van de waarde van g, neon niet ter vergelijking opgenomen. Wij kunnen echter voor dit doel met ruimschoots voldoende nauwkeurigheid uit de „klemspannings-bepalingen" in ons proefschrift medegedeeld, afleiden, dat onder vergelijkbare omstandigheden de poten-

---

[1]) In RÜTTENAUER's tabel 4 vinden wij voor helium en argon bij eenzelfde stroombuis een maximale afwijking in de „constante" $\frac{p \Delta p}{Ag \sqrt{M}\, 1}$, welke ca. $4{,}6 \,.\, 10^{-5}$ bedraagt, ter grootte van $0{,}75 \,.\, 10^{-5}$

(waarbij p varieert van 0.618 tot 0,776 m.m.)

(„ A „ „ 1.36 „ 1.21 amp./c.m.²).

tiaal-gradiënt in neon ongeveer 2½ maal die in argon bedraagt[1]). Plaatsen wij dus de waarden van Δp, A en p voor neon gevonden (RÜTTENAUER, tabel 1 zijner publicatie) in zijn tabel 4, dan kunnen wij, waar g voor argon op 2,0 is gesteld, voor neon $g=5$ invullen. Wij vinden dan:

TABEL A.

Buis		p	Δp	A	g	$\frac{p\,\Delta p}{Ag\sqrt{Ml}} \cdot 10^5 =$ constant
III $l=60$	Neon	0.776	0.026	1.13	5. -	1.33
III $l=60$	Argon	0.741	0.062	1.21	2.0	4.98
III $l=60$	Helium	0.785	0.079	1.13	9.67	4.73

m. a. w. de waarde der „constante" is voor argon en helium 300 tot 400°/₀ hooger dan bij neon. Hiermede is naar onze meening het vergelijkbaar stellen op zulken grondslag der druk-effecten voor verschillende gassen veroordeeld.

Conclusie: Het is noodzakelijk de empirische formule van RÜTTENAUER te vervangen door de theoretische:

$$\Delta p = f\frac{A\sqrt{M}\,l}{D^3}\cdot\varphi(g) \quad \text{resp.} \quad \Delta p = f\frac{A\sqrt{M}\,l}{p\,D^4}\cdot\varphi(g)$$

waarin $\varphi(g)$ een functie van den spanningsgradiënt voorstelt, welke in bepaalde gebieden bij benadering den vorm bg kan aannemen, waarin b voor elk gas een constante voorstelt, welker waarde voor verschillende gassen *ongelijk* is.

§ 5. *Geldigheids-gebied.*

Wij hebben bij onze vorige mededeeling er op gewezen, dat de verschijnselen in de stroombaan zeer ingewikkeld zijn en dat onze formule's voor min of meer geïdealiseerde gevallen zijn opgesteld. De bepalingen van A. RÜTTENAUER zijn dan ook mede daarom zoo belangwekkend, omdat zij aan edelgassen zijn verricht, waarbij uitteraard de toestanden in de stroombaan veel minder gecompliceerd zijn, dan bij de meer-atomige niet-edelgassen. Bovendien heeft deze onderzoeker een zeer lange en wijde positieve zuil toegepast,

[1]) Bij de afleiding uit de klemspanning is met kathode- en anode-val rekening gehouden. Dat onregelmatigheden aan de electroden geen voor ons geval belangrijke rol kunnen spelen, blijkt o.a. wanneer men ook de verhouding der spanningsgradiënten voor argon en helium uit de klemspanningen afleidt; de verhouding blijkt dan overeen te stemmen met die welke voortvloeit uit de waarden van het potentiaalverval zooals die door A. RÜTTENAUER aan de positieve zuil zijn gemeten.

waardoor de invloed van het gebeuren in de positieve zuil zuiverder uitkomt.

Reeds vermeldden wij, dat F. SKAUPY in zijn tweede publicatie blijkens enkele opmerkingen ertoe overhelde, het druk-effect op de verschijnselen der electrostrictie terug te voeren. Men vindt hieromtrent l.c. p. 215: „In meiner schon erwähnten Arbeit über die Druckdifferenzen wurde gezeigt, dass bei Argonröhren innerhalb eines gewissen Druckgebietes (etwa 0,5 bis 3 mm. Hg) die sich bei einer gegebenen Stromstärke einstellende Druckdifferenz zwischen den Enden der 600 mm. langen, 0,8 cm. weiten Röhre umgekehrt proportional dem in der Röhre herrschenden Druck war. Durch einen Irrtum wurde diese Beziehung für alle Edelgasse als gültig angenommen und darauf eine Theorie der Erscheinung gegründet. Diese kann wohl nicht richtig sein, da die Beziehung nur für Argon in dem genannten Druckgebiet erfüllt ist, aber nicht z. B. für Neon oder Helium".

Wij constateeren echter, dat A. RÜTTENAUER de afhankelijkheid van p niet alleen voor argon, doch ook voor de andere edelgassen neon en helium terugvindt, zoodat ten deze geen argument is aan te treffen, om het zwaartepunt ter verklaring der verschijnselen op ander gebied te zoeken. Ook merkten wij vroeger op, dat reeds D. Bos in 1880[1]) heeft aangetoond, dat de effecten, welke uit de electrostrictie voor gassen kunnen voortvloeien, buitengewoon gering zijn.

Bovendien, waar wij konden aantoonen, dat het door A. RÜTTENAUER bestreken gebied zich quantitatief aansloot bij het door ons onder-

TABEL B.

$\Delta p/p$	als	1.3	tot	50	of	ca.	1	op	40
Q		0.03	tot	2	of	ca.	1	op	70
p		0.15	tot	1.2	of	ca.	1	op	8
A		0.66	tot	12.7	of	ca.	1	op	20
g		0.6	tot	45	of	ca.	1	op	75 [2])
M		4	tot	40	of	ca.	1	op	10
l		5	tot	60	of	ca.	1	op	12

[1]) Diss. Groningen.

[2]) Dat wij ook voor den spanningsgradiënt bij deze verhoudingsopgave, waarnemingen — aan stikstof gedaan — betrekken, moge aldus gerechtvaardigd worden. Reeds vroeger publiceerden wij de metingen: $p_1 = 1.18$ m.m. Hg. Klemspanning 288 V. $l_1 = 6.5$ c.m. $q_1 = 3\ 15$ m.m.^{2}. $M_1 = 28$, $A_1 = 12.7$ Amp. c.m.^{2}, $p_1 = 0.18$ m.m. en $p_2 = 0.15$, $l_2 = 5$, $q_2 = 3.15$, $M_2 = 28$, $A_2 = 12\ 7$. Nu zijn voor stikstof in uviol-glazen stroombaan met $Q = 3.15$ m.m.^{2} aan schrijver de volgende drie waarnemingen bekend (Tabel C) van p in verband met de klemspanning waaruit

zochte, mits men slechts de juiste diffusiewetten voor elk gebied toepast, is de geldigheid onzer theoretische opvatting bevestigd voor onderzoekingen, waarbij de waarden der onderscheiden grootheden, zich onderling als in tabel B maximaal verhouden.

Verder experimenteel onderzoek aan andere dan de onderzochte gassen, doch ook aan deze zelf, zal evenwel nog veel kunnen leeren. Al deze onderzoekingen zijn nl. geschied binnen grenzen, waarvoor men mag aannemen, dat de aard der lumineseeerende centra en der stroomgeleidende ionen niet principieele verandering ondergaat. Wij herinnerden er vroeger aan, dat uit de onderzoekingen van J. STARK [1]), A. WEHNELT en J. FRANCK [2]) volgt, dat, wanneer men p voldoende verlaagt en g sterk opvoert, het drukeffect van teeken omkeert [3]). Men kan zich echter ook afvragen, wat er gebeurt, wanneer men den aard der ontlading handhaaft, doch de stroomdichtheid sterk doet toenemen. Wij kennen slechts één aanwijzing voor een daarbij intredende principieele wijziging; reeds in I wezen wij [4]) op de wenschelijkheid, om door verdere onderzoekingen

---

wij door kathode- en anode-val en spanningsverlies tot de capillaire stroombaan naar schatting in benaderende rekening te stellen tot de tusschen haakjes geplaat-

TABEL C.

p in m.m. Hg	Klemspanning	Pot. val pos. zuil	Diss.
0.34	212 Volt	(ca. 170 Volt)	tabel 4
1.19	288 „	(ca. 240 „)	„ 10
2.38	350 „	(ca. 290 „)	„ 14

ste waarden voor den pot. val in de pos. zuil komen. Extrapoleerend vindt men dan voor $p = 0.15$: pot. val. i. d. pos. zuil: ca. 145 Volt. Nemen wij in verband hiermede aan, dat bij 0.15 m.m. de pot. gradiënt $^3/_5$ is van die bij $p_1 = 1.19$ m.m. $\left[\text{dus } \frac{g_1}{g_2} = \frac{5}{3}\right]$ en bedenkt men, dat wij hier de formule $p = f\,Ag\,\frac{l}{D}\sqrt{M}$ hebben toe te passen, dan zou hieruit volgen

$$\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{l_1}{l_2} = \frac{5}{3} \cdot \frac{6,5}{5} = 2,2,$$

terwijl de aan stikstof gemeten verhouding is $\frac{0,18}{0,08} = 2,3$.

Meerdere en scherper gedefinieerde metingen zijn echter ook hier zeer gewenscht.

[1]) J. STARK. BOLTZMANN-Festschrift 1904.

[2]) A. WEHNELT en J. FRANCK. Verh. d. D. phys. Ges. 12, 444 (1910).

[3]) Wij zullen dit gemakshalve als „negatief" effect van het door ons gevonden „positieve" effect onderscheiden.

[4]) Mededeeling I l.c. 1178.

van het druk-effect na te gaan, of daaruit iets kon worden afgeleid, omtrent verandering van de lumineseeerende centra bij den overgang van het blauwe in het roode *argon*-spectrum. Hieromtrent geven de proefnemingen van A. Rüttenauer nog geen uitsluitsel, omdat de door dezen onderzoeker toegepaste stroomdichtheden te gering zijn. Schrijver spreekt de hoop uit, dat — waar experimenteeren op dit gebied voor hem voorhands niet mogelijk is — deze opmerking anderen tot nader onderzoek aanleiding moge geven.

§ 6. *Quantitatieve en gelijktijdige paralleliteit van licht-emissie en druk-effect.*

In onze vorige publicatie hebben wij afgeleid, dat de druk-effecten in hoofdzaak te wijten zijn aan het ionen-transport door den electrischen stroom (massa-transport), *welke ionen ontstaan zijn bij botsing tusschen electronen en atomen.* Waar de uitbreiding der experimenten onze theoretische opvatting quantitatief bevestigt, meenen wij, dat het thans niet zonder belang is op te merken, dat de theorie der quanta haar gelijktijdige en quantitatieve geldigheid ten opzichte van licht-emissie en druk-effect aan de positieve zuil manifesteert.

Men heeft hier immers met twee typische gebieden van de toepassing van de theorie der quanta te doen:

1. Met de licht-emissie, het gebied der spectroscopie, waarbij men aandacht heeft te schenken aan de verschijnselen, welke zich voordoen bij het *terugkeeren* van electronen uit abnormale in minder abnormale banen;

2. Met het gebied der druk-effecten, waarbij men aandacht heeft te schenken aan de botsingen tusschen electronen en atomen, de ionenvorming, dus aan het voeren van de atoom-electronen *uit* de normale in de abnormale banen;

Zoodra de „dragers" van karakter veranderen, veranderen zoowel het karakter der licht-emissie als dat van het druk-effect. Het laatste kan van teeken omkeeren; ten opzichte der licht-emissie vindt de wijziging o.a. een pregnante uitdrukking in de reeds in onze vorige verhandeling geciteerde „verschuivings-wet".

Veranderen daarentegen de electrische condities niet karakteristiek, blijven de dragers eenzelfde karakter behouden, dan leeren onze quantitatieve, objectieve metingen der licht-emissie en de manometrische drukeffect-bepalingen van ons en Rüttenauer, de *gelijktijdige quantitatieve evenredigheid van licht- en druk-effect met de toegevoerde energie.* Dat de licht-emissie door vergrooting der toegevoerde *hoeveelheid* energie niet van karakter verandert, was niet anders dan wat volgens de theorie der quanta te verwachten was.

Wij zien dan ook vooral in het feit, dat voor het druk-effect gelijktijdig hetzelfde geldt, een bijdrage onzer kennis. Wij zien hierin een bevestiging van de opvatting, *dat de atomen energie in quanta zoowel opnemen als* afgeven, tevens een *wisselwerking* tusschen beide gebieden, welke laatste op verwant gebied van onderzoek o.a. in de theorie van KLEIN en ROSSELAND tot uiting komt [1]).

De bekende theoretische paralleliteit tusschen deze twee gebieden en de thans experimenteel *objectief* aangetoonde gelijktijdige parelliteit tusschen de waarnemingen aan de drukeffecten en de lichtemissie bevestigen opnieuw de nauwe samenhang, de *eenheid tusschen deze klassen van verschijnselen.*

§ 7. *Samenvatting.*

1. Onze prioriteit ten opzichte van het „positieve" drukeffect wordt vastgesteld.

Aangetoond wordt, dat de experimenteele onderzoekingen van A. RÜTTENAUER quantitatief bevestigen de vroeger door ons gegeven theoretische opvatting en formule's omtrent het door ons gevonden druk-effect. Daarmede wordt voor een in § 5 aangeduid uitgebreid geldigheidsgebied bevestigd, dat de *drukverschillen* in hoofdzaak optreden *tengevolge van massatransport door den electrischen stroom.*

2. Het is wenschelijk, de door A. RÜTTENAUER gegeven empirische formule voor het druk-effect te vervangen door twee uit de theorie afleidbare formule's, afhankelijk van de verhouding tusschen de vrije weglengte der corpuscula tot den (ronden) buis-diameter, n.l.:

$$\triangle p = f \frac{A\sqrt{M}l}{D^3} \cdot \varphi(g) \quad \text{resp.} \quad \triangle p = f \frac{A\sqrt{M}l}{p\,D^4} \cdot \varphi(g)$$

waarin $\varphi(g)$ een functie van den potentiaal-gradiënt voorstelt, welke in bepaalde gebieden bij benadering den vorm bg kan aannemen, waarin b een constante voorstelt, welker waarde voor verschillende gassen *ongelijk* is.

3. Aangetoond wordt, dat de door F. SKAUPY naar voren gebrachte opvatting, als zoude het druk-effect bepaald worden door den elastischen electronen-stoot, onhoudbaar is.

4. Op de beteekenis van de gelijktijdige paralleliteit der quantitatief en objectief gemeten licht- en druk-effecten ten opzichte van de theorie der quanta wordt gewezen. Er wordt door bevestigd, dat de atomen de energie zoowel in quanta afgeven als opnemen.

5. Op de wenschelijkheid om de onderzoekingen uit te breiden, in het bijzonder ook aan argon, wordt de aandacht gevestigd.

Dordrecht, 11 October 1922.

[1]) KLEIN en ROSSELAND. Zeitschr. f. Physik. 4, 46 ('21).

Scheikunde. — SHINKICHI HORIBA: „*Determination of the Vapour Pressure of Metallic Arsenic.*"

(Aangeboden door de Heeren P. ZEEMAN en P. EHRENFEST).

S U M M A R Y.

The vapour pressure of the gray modification of arsenic and its liquid state were measured. From these data, molecular heat of sublimation, of vaporization and of fusion were calculated.

Natuurkunde. — G. BREIT: „*Calculations of the effective permeability and dielectric constant of a powder.*" (Suppl. N°. 46 van de Mededeelingen uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden).

(Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en P. EHRENFEST).

S U M M A R Y.

1. The consideration of the effects of the demagnetizing field for various models of the powder shows that to within the first order terms the correction is the same for all models considered and may be expressed by the fact that the force on a sphere of the powder is equal to the force which would be exerted on the material if it were moulded into a solid sphere instead of being powdered.

2. Different models give results differing in the second order terms in the demagnetizing field.

(Beide Mededeelingen zullen in extenso in de Proceedings Vol. XXV verschijnen).

Voor de boekerij worden ten geschenke aangeboden:

1°. Door den Heer L. E. J. BROUWER een werk van den Heer FELIX KLEIN getiteld: „*Gesammelte mathematische Abhandlungen*" Bd. II.

2°. Door den Heer EINTHOVEN: „*Onderzoekingen gedaan in het Physiologisch Laboratorium der Universiteit te Leiden*", 2de reeks Dl. 10.

De vergadering wordt gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN
TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 25 NOVEMBER 1922.

DEEL XXXI.

N°. 9.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.
Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Een bericht van den Heer BÖESEKEN, dat hij wegens ongesteldheid verhinderd is de vergadering bij te wonen en mitsdien zijn aangekondigde voordracht niet kan houden.

2°. Een schrijven van het uitvoerend comité van het XIe Internationaal Physiologisch Congres te Edinburgh dd. November 1922 houdende mededeeling, dat het Congres te Edinburgh zal gehouden worden van 23 tot 27 Juli 1923. Dit schrijven wordt voor kennisgeving aangenomen.

3°. Een missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen dd. 21 November j.l. N°. 5434 Afd. K. W. ter begeleiding van een afschrift van een door het Fransche Gezantschap aan den Minister van Buitenlandsche Zaken gezonden schrijven houdende mededeeling, dat de feesten ter herdenking van PASTEUR zullen plaats hebben in Parijs, in Dôle, in Arbois en in Straatsburg van 28 Mei tot 2 Juni 1923. Dit schrijven wordt voor kennisgeving aangenomen.

4°. Een missive van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel, d d. 2 Nov. 1922 N°. 5779 Afd. Nijverheid ter begeleiding van een afschrift van een door genoemden Minister ontvangen brief d.d. 21 October 1922, van de Commissie van Toezicht op de Standaarden van den Meter en het Kilogram, inzake het door de Heeren HAGA c.s. nader uitgebrachte prae-advies. Dit schrijven wordt eveneens voor kennisgeving aangenomen.

De Voorzitter deelt daarna mede, dat hij Prof. KAMERLINGH ONNES met zijn 40-jarig ambtsjubileum namens de Afdeeling heeft gecomplimenteerd.

Natuurkunde — G. HERTZ: *„Over de scheiding van gasmengsels door diffusie in een stroomend gas".*

(Aangeboden door de Heeren P. EHRENFEST en W. J. DE HAAS).

Voor stationaire diffusieverschijnselen in rustende media geldt, zooals bekend, de differentiaalvergelijking: $\Delta\varrho = 0$, waarin ϱ de dichtheid van het diffundeerend gas voorstelt. Deze vergelijking bevat in het geheel niet de diffusieconstante van het diffundeerende gas. Beschouwt men dus de diffusie van een gasmengsel, dan is de verhouding van de partiaaldrukken der componenten van het mengsel in de geheele ruimte constant, d. w. z. een ontmenging treedt bij zulk een stationair diffusieverschijnsel niet op. Anders is het echter zooals in het volgende zal worden aangetoond, bij stationaire diffusieverschijnselen in een bewegend medium. Als zulk een bewegend medium nemen we een stroomend gas. De snelheid van dit stroomend hulpgas zij $\mathfrak{v}$ en moge voldoen aan de voorwaarde $div\, \mathfrak{v} = 0$. De diffusieconstante van het diffundeerende gas onder bepaalde omstandigheden zij δ, zijn dichtheid ϱ, die wij voor de rekening klein zullen aannemen tegenover de dichtheid van het hulpgas. De in de tijdseenheid door de oppervlakteeenheid gaande hoeveelheid van het diffundeerende gas, dus zijn stroomdichtheid, is gelijk aan de som van de diffusie- en convectiestroom, zij is:

$$\mathfrak{i} = -\delta\, grad\, \varrho + \varrho\, \mathfrak{v}$$

Voor stationaire verschijnselen is $div\, \mathfrak{i} = 0$, zoodat wij met inachtneming, dat $div\, \mathfrak{v} = 0$ is, de volgende differentiaal-vergelijking voor zulke verschijnselen verkrijgen:

$$\Delta\, \varrho = \frac{1}{\delta}\, (\mathfrak{v},\, grad\, \varrho)$$

In tegenstelling tot de voor een rustend medium geldende vergelijking $\Delta\, \varrho = 0$ bevat deze vergelijking de diffusieconstante δ. De verdeeling van de dichtheid in de ruimte is hier dus van de diffusieconstante afhankelijk. Laat men dus een gasmengsel diffundeeren, dan is bij diffusie in een rustend medium de verhouding der partiaaldrukken in de ruimte constant, daarentegen bij diffusie in een bewegend medium is deze verhouding met de plaats veranderlijk en

daarmede is in principe de mogelijkheid aangetoond zulk een verschijnsel te gebruiken tot scheiding van gasmengsels.

In het volgende zullen twee bijzondere gevallen worden behandeld welke men beide experimenteel heeft kunnen realiseeren en welke tot scheiding van gasmengsels gebruikt kunnen worden. In beide gevallen gaat het om een met constante snelheid v stroomend hulpgas, waarvan we de stroomrichting zullen kiezen als richting der negatieve x-as. Voor dit geval luidt de differentiaalvergelijking:

$$\Delta \varrho = - \frac{v}{\delta} \frac{\partial \varrho}{\partial x}$$ [1])

Schrijven we voor, dat voor $x = 0$, $\varrho = \varrho_0$, en voor $x = \infty$, $\varrho = 0$ moet zijn, dan krijgen we als eerste voorbeeld het geval van diffusie *tegen* den gasstroom. Als oplossing vinden we direct:

$$\varrho = \varrho_0 \, e^{-\frac{vx}{\delta}}$$

De dichtheid van het tegen den stroom diffundeerende gas neemt dus volgens een exponentiaalfunctie af, waarvan het verval bepaald is door de verhouding van de stroomsnelheid tot de diffusieconstante. Laat men nu tegen den gasstroom een mengsel van twee gassen diffundeeren, welker partiaaldrukken voor $x = 0$ ϱ_0 resp. ϱ'_0 zijn, dan vindt men voor de verhouding van hun partiaaldrukken als functie van de plaats de vergelijking:

$$\frac{\varrho}{\varrho'} = \frac{\varrho_0}{\varrho'_0} \, e^{-vx\left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta'}\right)}$$

Deze verdeeling stemt formeel overeen met de door de barometerformule bepaalde verdeeling der partiaaldrukken in het gravitatieveld, slechts treedt hier de grootheid $\frac{v}{\delta}$ in de plaats van het soortelijk gewicht en het geheele drukverval kan op een afstand van de orde van een millimeter tot stand gebracht worden.

Wil men dit verschijnsel gebruiken tot scheiding van een mengsel, dan moet men op een bepaalde plaats, b.v. bij $x = l$ het aldaar voorhanden zijnde gas afpompen. De grensvoorwaarden worden dan voor $x = 0$, $\varrho = \varrho_0$ en voor $x = l$, $\varrho = 0$. De oplossing wordt dan:

$$\varrho = \mathfrak{C} \left(e^{-\frac{vx}{\delta}} - e^{-\frac{vl}{\delta}} \right)$$

[1]) Vergel. S HOLST WEBER, Handelingen van het 17e Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres, Leiden 1919.

waarin C een constante. Is, zooals in de practijk steeds het geval is, $e^{-\frac{vl}{\delta}}$ klein vergeleken bij 1, dan is b bij benadering gelijk aan ϱ^0. Voor de stroomdichtheid van het diffundeerende gas, d. i. de hoeveelheid, die in de eenheid van tijd door de eenheid van doorsnede tegen den stroom in diffundeert, vindt men dan:

$$i = v \varrho_0 e^{-\frac{vl}{\delta}}$$

Laat men een mengsel van twee gassen diffundeeren, welke bij $x = 0$ de dichtheden ϱ_0 en ϱ'_0 hebben, dan is de verhouding der hoeveelheden, die van de beide gassen in de eenheid van tijd tegen den stroom in diffundeeren gelijk aan:

$$\frac{i}{i'} = e^{-vl\left(\frac{1}{\delta}-\frac{1}{\delta'}\right)}$$

Deze grootheid stelt dus den graad van ontmenging voor, die bij zulk een diffusieproces wordt bereikt; omgekeerd is door de diffusieconstanten der te scheiden gassen en door den graad van ontmenging, die men verlangt te bereiken, het product vl bepaald. Om tevens de opbrengst zoo groot mogelijk te maken moet men, zooals uit de vergelijking van de stroomdichtheid volgt, v zoo groot mogelijk en dienovereenkomstig l klein kiezen.

Het tweede geval, dat in de practijk bewezen heeft bruikbaar te zijn, is het volgende: zij wederom v de constante snelheid van het stroomende hulpgas en zij de richting van den stroom die van de negatieve x-as. In dezen stroom laten we nu op een of ander punt het andere gas intreden. Dit gas zal dan door den stroom worden meegevoerd en gelijktijdig door diffusie naar alle zijden worden verspreid. De dan in de ruimte ontstaande verdeeling van het diffundeerende gas vinden we door integratie van de differentiaalvergelijking

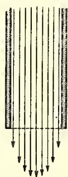
$$\Delta \varrho = -\frac{v}{\delta}\frac{\partial \varrho}{\partial x}$$

met inachtneming van de grensvoorwaarde, dat in het oneindige de dichtheid van het diffundeerende gas nul moet zijn. Kiezen we het punt waar het gas in den stroom intreedt, als oorsprong van het coördinatenstelsel en noemen we de radiusvector r, dan vinden we in dit geval de oplossing:

$$\varrho = \frac{C}{r} e^{-\frac{v}{\delta}\frac{r+x}{2}}$$

waarin C een constante is. De factor $\frac{C}{r}$ stelt de oplossing voor bij de diffusie in het rustende medium, de tengevolge van de strooming optredende exponentiaalfunctie is van denzelfden aard als in het eerste geval, alleen komt hier $\frac{\pi + x}{2}$ in de plaats van x. Brengt men dus een gasmengsel in den stroom, dan treedt ook nu ontmenging op. Overigens kunnen we hier dezelfde opmerkingen maken als in het eerste geval; zoo is het ook hier doelmatig de stroomsnelheid groot en de meetkundige afmetingen klein te kiezen, opdat de opbrengst zoo groot mogelijk zij.

Al deze beschouwingen zijn door het experiment volkomen bevestigd. Om de scheiding van gasmengsels door diffusie in een stroomend hulpgas in de practijk uit te voeren, is het allereerst noodig een hulpgas te gebruiken, dat gemakkelijk van de diffundeerende gassen kan worden gescheiden. Langs eenvoudigen weg kan dit bereikt worden door een damp als hulpgas te gebruiken, die nadat hij de plaats, waar de diffusie tot stand komt, gepasseerd is, gecondenseerd kan worden. De tot dusver genomen proeven zijn alle met waterdamp van 15 tot 60 c.M. druk uitgevoerd. Wellicht is het gebruik van kwikdamp van lageren druk nog voordeeliger; dit zal nog nader geprobeerd moeten worden.


Fig. 1.

Waar het voornamelijk bij de constructie van toestellen om het bovenbeschreven proces uit te voeren op aankomt, is het voortbrengen van een constanten dampstroom. Laat men een gas over een voldoend langen afstand door een cylindrische buis stroomen, dan verkrijgt men wel is waar eene strooming met evenwijdige stroomlijnen, maar de snelheid is niet constant; zij neemt n.l. van de as naar den buiswand af, zooals in fig. 1 schematisch is voorgesteld. Men kan echter wel een stroom van constante snelheid, zij het dan over een korten afstand, verkrijgen, wanneer men het gas door een wijde buis laat stroomen, die zich plotseling vernauwt of wanneer men het gas door een kleine opening in den wand van een vat naar buiten laat treden. Laat men op deze wijze het hulpgas uit een vat A in een vat B stroomen (fig. 2) en brengt men het te scheiden gasmengsel in het vat B, dan heeft men reeds het geval van diffusie tegen den gasstroom verwezenlijkt. Steeds kan men dan

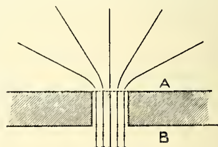


Fig. 2.

de snelheid van den stroom zoo kiezen, dat practisch alleen de sneller diffundeerende component van het gasmengsel tegen den stroom in diffundeert en in het vat *A* terecht komt, waaruit zij samen met een deel van het hulpgas kan worden afgepompt.

Experimenteel is dit als volgt uitgevoerd: de in een electrisch verwarmd kookvat verwekte waterdamp wordt door *S* (fig. 3) in een buis geleid, die aan de onderzijde afgesloten is door een metalen plaat *D* ter dikte van 1 m.M. Deze cirkelvormige metaalplaat met een middellijn van 28 m.m. is voorzien van 30 openingen ter grootte van 1 m.M. middellijn, die gelijkmatig over haar oppervlakte zijn verdeeld. Door deze openingen begeeft de waterdamp zich naar het vat *V*, waarvan het onderste gedeelte omgeven is door een koelmantel, zoodat de waterdamp daar gecondenseerd wordt. Door de buis *C* kan men het te scheiden gasmengsel binnenleiden, waarvan dan een deel door de openingen in *D* tegen den stroom in diffundeert; dit deel kan met een gedeelte van den waterdamp door de buis *H* worden weggezogen. De temperatuur van het water in den koelmantel moet daarbij zoo worden geregeld, dat de som van den partiaaldruk van den waterdamp en van den druk van het gasmengsel in het vat *V* juist zóóveel kleiner is dan de druk van den door de buis toestroomenden waterdamp, dat de vereischte stroomsnelheid verkregen wordt. Over de hulpmiddelen, die gebruikt zijn om dit te regelen, zal later nog gesproken worden. De beschreven methode is tot nu toe in hoofdzaak gebruikt om Helium-Neon mengsels te scheiden en heeft daarbij zeer voldaan. Bij een geschikt gekozen stroomsnelheid kon uit zulk een mengsel, dat 30 °/₀ Helium bevatte, door slechts eenmaal het diffusieproces te laten verloopen, Helium worden verkregen, waarvan de zuiverheid zoo groot was, dat in een Geisslersche buis bij een druk van 1 mm. de Neonlijnen met een gewonen spectroscoop niet meer te zien waren. In aanmerking genomen de buitengewone spectrale gevoeligheid van het Helium tegenover zeer kleine hoeveelheden Neon, bewijst dat reeds een zeer groote graad van zuiverheid.

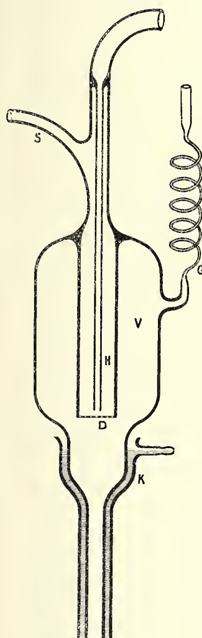


Fig. 3.

Terwijl de ontmenging van het gasmengsel door diffusie tegen den gasstroom inderdaad zoo groot was, als volgens de theorie kon verwacht worden, bleek de opbrengst beneden de verwachtingen te blijven. Dit kan zoo verklaard worden, dat bij de beschreven methode de doorsnede van den dampstroom niet ten volle wordt gebruikt, daar het gas van buiten af in de stralen moet diffundeeren, die uit elke opening afzonderlijk komen. Om grootere hoeveelheden te verwerken bleek een ander toestel geschikter, dat volgens het tweede boven besproken voorbeeld functioneert. Dit tweede geval is in zoover veel gemakkelijker te verwezenlijken, omdat het hier niet noodzakelijk is dat de stroomsnelheid streng constant blijft. Zonder meer ziet men in, dat men met een strooming zooals in fig. 1 is voorgesteld, eveneens ontmenging van een mengsel kan verwachten; wanneer men dat mengsel binnenleidt op een punt in de symmetrie-as der strooming. Het voornaamste deel van het toestel is in fig. 4 afgebeeld. De waterdamp treedt door de buis *R* binnen, die aan het uiteinde-vlak afgeslepen is, zoodat de damp als een cylindrischen straal uittreedt. Het gasmengsel komt door de buis *C* binnen, die overgaat in een met *R* concentrische capillair, waarvan het einde met het eindvlak van *R* in één vlak ligt. Tegenover de buis *R* staat op een afstand van 3 mM. de buis *D*, waarvan de opening gevormd wordt door een cirkelvormigen scherpen rand met een middellijn van 6 mM. en tot dat doel vervaardigd uit metaal. Door dezen scherpen rand wordt als het ware van den uit *R* komenden cylindrischen straal het uiterste deel afgeschild, welk deel van den dampstroom bij een juiste keuze van de stroomsnelheid praktisch alleen de sneller diffundeerende component van het mengsel bevat of in ieder geval in overwegende hoeveelheid; door condensatie wordt deze component van den waterdamp gescheiden en in een vat verzameld. Verreweg het grootste deel van het door *G* binnenstroomende gasmengsel gaat met het binnenste gedeelte van den dampstroom door de buis *M* verder, wordt eveneens door condensatie van den waterdamp bevrijd en met behulp van een circulatiepomp opnieuw door *G* binnengeleid.

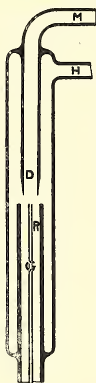


Fig. 4.

Opdat het toestel goed functioneert is vooral noodig, dat de stroomsnelheid nauwkeurig geregeld wordt en bovendien is het voordeelig den gecondenseerden waterdamp weer terug te leiden, daar anders het water in het kookvat te snel zou verminderen. In fig. 5 is het toestel in zijn geheel afgebeeld. In het 50 c.M. lange glazen vat *W*

met een middellijn van 10 c.M. wordt het water electrisch verhit door middel van een op een laag asbest gewikkelden verwarmingsdraad. Met behulp van een in den damp opgehangen thermometer T kan de druk van den waterdamp in deze ruimte bepaald worden. Die waterdamp begeeft zich door een buis naar den bol B en van dezen naar de buis R van het eigenlijke diffusietoestel, terwijl gelijktijdig door een zeer nauwe capillair het te scheiden gasmengsel in de buis G wordt binnengeleid. Door regeling van den druk van het gasmengsel, voordat het de capillair binnengaat, is een nauwkeurige regeling van de snelheid, waarmee het mengsel wordt toegevoerd, mogelijk. De beide deelen, waarin de gasstroom door D wordt gesplitst, gaan dan door de buizen H resp. M verder en komen door twee gelijke capillairen in de condensatieruimten C_1 en C_2, die van koelmantels K_1 en K_2 voorzien zijn. Hier wordt de waterdamp gecondenseerd en het water vloeit, zooals in de figuur te zien is, terug. Hierbij wordt in C_1 het door de diffusie afgescheiden deel verzameld en in C_2 de rest van het gasmengsel. Ieder van hen wordt dan door een zeer nauwe capillair naar buiten geleid te zamen met een klein deel van den waterdamp, die door uitvriezen wordt verwijderd. Het afgescheiden deel wordt in een vat verzameld, het overige gasmengsel echter wordt door een circulatiepomp opnieuw in de diffusieruimte teruggeleid.

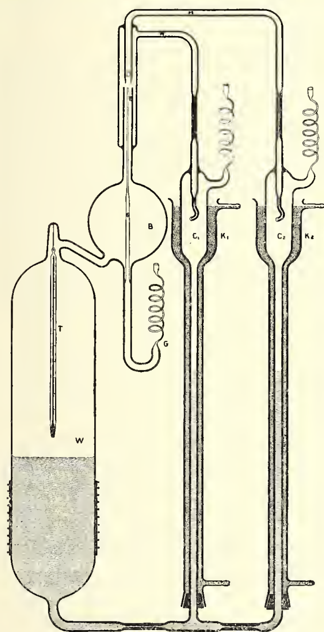


Fig. 5.

De regeling van den dampstroom geschiedt door regeling van den stroom in de verwarmingsspiraal, die op W gewikkeld is en door regeling van de temperatuur in K_1 en K_2. Dit laatste wordt zoo bereikt, dat men het door elken koelmantel met nauwkeurig constante snelheid stroomend water van te voren door een koperen buis voert, waarop een verwarmingsspiraal gewikkeld is, zoodat de temperatuur van het water bepaald is door

den stroom, die door deze verwarmingsspiraal gaat. De controle op de stroomsnelheid wordt mogelijk gemaakt door de tusschen H en C_1 en tusschen M en C_2 aangebrachte capillairen. Deze veroorzaken n.l. een drukverschil tusschen W en C_1 resp. C_2, dat evenredig is met de stroomsnelheid in H resp. M. Dit drukverschil kan echter zonder meer gemeten worden door het niveau-verschil tusschen het gecondenseerde water in C_1 resp. C_2 en het water in W. Noch de absolute waarde van de stroomsnelheid, noch de temperatuur van het water in K_1 en K_2 behoeven bekend te zijn; is de stand van het water in de beide buizen ten opzichte van den stand in W eenmaal zoodanig, dat de ontmenging van het gasmengsel naar wensch is, dan behoeft men den verwarmingsstroom slechts zoo te regelen, dat deze stand behouden blijft.

Daarbij is het niet noodig de temperatuur en daarmee de dichtheid van den damp nauwkeurig constant te houden; want zoowel de stroomsnelheid, die bij een bepaald drukverschil tusschen de uiteinden van de capillair bestaat, als de diffusieconstanten der diffundeerende gassen, zijn bij benadering omgekeerd evenredig met de dichtheid van den damp; de voor de diffusie in een stroomend gas karakteristieke verhouding $\frac{v}{\delta}$ wordt dus niet beïnvloed door kleine veranderingen in de dampdichtheid. Om het condenseeren van den waterdamp tegen de wanden te vermijden, is het geheele toestel in een kast gebouwd, waarin de lucht eenige graden boven de temperatuur in W verwarmd wordt.

Met deze tweede methode wordt, wat betreft den graad van de scheiding evenveel bereikt als met de eerste, wat betreft de opbrengst is zij echter aanmerkelijk beter. Slechts wanneer het te doen is om kleinere hoeveelheden te scheiden, geniet de eerste methode de voorkeur, daar bij de tweede voor de circulatie een zekere minimale hoeveelheid vereischt wordt.

Van belang is nu de vraag of de methode van de diffusie in een gasstroom een schrede voorwaarts kan beteekenen tegenover de tot nu toe gebruikte methode om isotopen te scheiden. Het lijdt geen twijfel of deze nieuwe werkwijze is veel beter dan die gewoonlijk gevolgd wordt bij scheiding door diffusie. Het is echter mogelijk, dat bij de toepassing op gassen met zoo weinig verschillende diffusieconstanten als de isotopen, kleine onregelmatigheden in de strooming in veel sterkere mate storend werken dan bij Neon-Helium-mengsels. Men kan natuurlijk evenmin verwachten, dat men met een enkel diffusieproces een mengsel van isotopen volledig zou kunnen scheiden; want zulk een proces zou, als het al principieel mogelijk is,

zeer langen tijd vorderen, zooals uit de bovengenoemde formules kan berekend worden. Daarentegen zou b.v. bij Neon bij één diffusieproces een verandering in de mengverhouding der isotopen van ongeveer 30 °/₀ bereikt kunnen worden, zoodat men zou kunnen verwachten na niet al te veel herhalingen een tamelijk ver gaande scheiding te verkrijgen. Het ligt niet in de bedoeling de bovenbeschreven toestellen aan te wenden tot scheiding van isotopen, daar het zonder twijfel mogelijk moet zijn volgens dit zelfde principe toestellen te construeeren, die belangrijk sneller werken.

Eindhoven, 1922. *Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.*

Natuurkunde. — G. HERTZ: *„Over de aanslag- en ionisatiespanningen van Neon en Argon."* (Naschrift).

(Aangeboden door de Heeren P. EHRENFEST en W. J. DE HAAS).

Bij de metingen van de aanslag- en ionisatiespanningen van Neon en Argon, over welke hier onlangs is gesproken [1]), is om de absolute waarden van deze spanningen te bepalen de door FRANCK en KNIPPING gemeten waarde van 20,45 Volt voor de eerste aanslagspanning van Helium gebruikt. Intusschen is het LYMAN [2]) gelukt, het spectrum van Helium in het uiterste ultra-violet spectrografisch uit te meten met het resultaat, dat de door FRANCK en KNIPPING gevonden getallen voor de kritische spanningen van Helium evenals de daarmee nagenoeg overeenstemmende waarden van HORTON en DAVIES aanmerkelijk te hoog zijn. Zooals FRANCK [3]) aantoont door de optisch en electrisch gemeten getallen met elkaar te vergelijken, moet nu voor de eerste aanslagspanning van Helium 19.75 Volt aangenomen worden, welke waarde dan op minder dan 0.1 Volt nauwkeurig is. Daarmee in overeenstemming moeten nu ook de aanslag- en ionisatiespanningen van Neon en Argon, die daaruit afgeleid zijn, met 0.7 Volt verminderd worden, zoodat men krijgt:

Neon: Aanslagspanningen: 16.65 en 18.45 Volt.
Ionisatiespanning : 21.5 Volt.
Argon: Aanslagspanningen: 11.55; 13.0 en 14.0 Volt.
Ionisatiespanning : 15.3 Volt.

De conclusies met betrekking tot het optische spectrum worden door deze correctie niet gewijzigd, daar slechts de spanningsverschillen daarbij gebruikt zijn. Alleen de term 0.5 s. die beantwoordt aan den normaaltoestand van het atoom moet verminderd worden en wordt voor Neon 174000 ± 1000 en voor Argon 124000 ± 1000.

Eindhoven. *Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.*

[1]) Deze Verslagen, Dl. XXXI N⁰. 5, blz. 249.
[2]) TH. LYMAN, Nature, **110**, 278, 1922.
[3]) I. FRANCK, Zeitschrift f. Phys. **11**. 155, 1922.

Biochemie. — B. SJOLLEMA: „*De invloed van de samenstelling van het rantsoen op de calciumafgifte.*"
(Mededeelingen uit het Scheikundig Laboratorium der Veeartsenijkundige Hoogeschool.)

(Aangeboden door de Heeren H. ZWAARDEMAKER en C. EYKMAN).

Bij mijn proeven over den invloed van levertraan op de calcium- en phosphorusstofwisseling werd gevonden, dat de calcium- en phosphorusbesparing door levertraan gepaard ging met een verminderde faecesproductie [1]). Het lag voor de hand na te gaan of omgekeerd bij verhoogde faecesafscheiding de calcium- en phosphorusafgifte via het darmkanaal toeneemt.

Een antwoord op deze vraag is van belang met het oog op ons inzicht in de stofwisselingsverschijnselen en de physiologie der faecesvorming. Ook heeft dit vraagstuk een practische beteekenis. Dit laatste vooral omdat in de laatste jaren herhaaldelijk bij melkvee uitkomsten verkregen werden, die het zeer waarschijnlijk maken, dat van de dieetfactoren de minerale bestanddeelen bij deze dieren dikwijls in het minimum zijn.

Bij onderstaande proeven werd in het bijzonder de invloed van vergrooting der hoeveelheid onverteerbaarbare stoffen (ballast) op de calcium- en phosphorusstofwisseling nagegaan. Er zijn in dezen zomer twee ballastproeven verricht, beide met konijn III, dat sedert November 1921 steeds voor stofwisselingsproeven diende en daarbij als grondrantsoen voortdurend een rantsoen ontving bestaande uit dextrine, melksuiker, met zuur en loog uitgekookt haverstroo, een zoutmengsel zonder calcium, een zuivere eiwitstof nl. caseine (later werd een deel hiervan door tarwegluten vervangen) en enkele grammen boter.

Behalve dit voedermengsel werd tarwe (volle korrels) gegeven. De hoeveelheid tarwe bedroeg $^1/_3$ deel van het zooeven aangegeven mengsel. Daarnaast werd bijna steeds 15 gr. kool per dag toegediend. Gedurende enkele weken werd het uitgekookt haverstroo door met zuur en loog uitgekookt zaagsel vervangen en de kool door mangelwortels of gele wortels.

De calciumbepalingen werden na destructie van de urine of faeces zoowel titrimetrisch (volgens MC. CRUDDEN) als nephelometrisch (volgens LYMAN) verricht [2]). Het phosphorusgehalte werd, eveneens na destructie

[1]) Jubileumdeel ZWAARDEMAKER. Arch. néerl. de Physiol. t. VII. 1922.

[2]) De analysen zijn verricht door Mej. J. E. VAN DER ZANDE, conservatrice en door de Heeren H. HOOGHOUDT, analyst, en H. GIETELING, volontair.

nephelometrisch en bovendien colorimetrisch bepaald. Het laatste volgens een gewijzigde methode van BELL en DOISY.

Beide ballastproeven bestonden uit: een vóór- en naperiode elk van 14 dagen, waarin het voedermengsel 3 % ballast bevatte; overgangsperioden van een week, waarin de ballast tot 15 % werd opgevoerd resp. tot 3 % verlaagd en de eigenlijke proefperioden elk van 14 dagen. In de eerste ballastproef waren drie proefperioden, de middelste met verhoogd eiwit (10 % tarwegluten) en cystine. Gedurende deze proef werd per dag 40 mgr. Ca (als Ca acet.) afzonderlijk toegediend, echter in de naperiode 15 mgr. In de tweede ballastproef werd zooveel calcium afzonderlijk toegediend (ten hoogste 12,7 mgr. per dag), dat het calciumgehalte van het voedsel gedurende de geheele proef hetzelfde was.

Waar op 3 deelen van het voedermengsel 1 deel tarwe werd gegeven, bevatte het rantsoen (zonder kool) dus minder dan 15 % haverstroo; n.l. $11^1/_4$ %.

Bij vergrooting van het ballast- of eiwitpercentage werd bij beide proeven het gehalte aan dextrine plus melksuiker in het voedermengsel met hetzelfde percentage verlaagd.

Evenals steeds werd het voeder met kokend gedistilleerd water tot een pap gemaakt. Het groenvoeder en eventueel het calciumacetaat werd afzonderlijk toegediend. Het gewicht van het dier werd om de drie dagen bepaald. Het schommelde slechts weinig. In den regel was het tusschen 3530 en 3570 gram. De in de verschillende perioden van beide ballastproeven in de faeces afgegeven en in het voedsel aanwezige hoeveelheden calcium uitgedrukt in mgr. Ca waren gemiddeld per dag als volgt:

		Voorperiode 3 % ballast	Proefperiode 15 % ballast	Naperiode 3 % ballast
Afgegeven	1ste proef	30.4	88.4 en 69.3	12.5
	2de proef	44.1	66.76	21.1
In het voedsel	1ste proef	59.—	76.—	46.3
	2de proef	33.6	35.—	36.4

De verhooging van de calciumafgifte in de faeces is dus bij beide proeven zeer duidelijk. De afgifte in de voorperiode staat tot die in de proefperioden bij de eerste proef ongeveer als 100 : 250, bij de tweede proef als 100 : 150.

Dat bij beide proeven de verhooging der calciumafgifte verschilde, hangt ongetwijfeld met de ongelijke calciumtoedieningen samen.

Het calcium aanwezig in het opgenomen voedsel was in beide proeven n.l. zeer verschillend.

De ballast, die in de proefperiode meer dan in de voorperiode aanwezig was (12 °/₀ van het voedermengsel), bevatte in de eerste proef per dag circa 19 mgr., in de tweede (toen geen zaagsel plus stroo doch alleen stroo als ballast gegeven werd) slechts 9.4 mgr. De toeneming der calciumafscheiding via het darmkanaal bedraagt dus veel meer dan het calcium aanwezig in den extra ballast. Dat het calcium der faeces slechts voor een klein deel rechtstreeks uit het voedsel afkomstig was volgt o. a. reeds uit het feit, dat bij de tweede proef de faeces bijna tweemaal zooveel calcium bevatten als in het opgenomen voedsel aanwezig was.

Zeer sterk namen de hoeveelheden faeces — luchtdroog gewogen —, die in de ballastperioden geproduceerd werden, toe.

Onderstaande tabel geeft de produktie in grammen.

	Voorperioden	Proefperioden	Naperioden
1ste proef	5.62	11.9 en 10.5	3.35
2de proef	3.62	7.72	3.85

De 12 °/₀ extra ballast in de proefperioden bedroeg per dag in de eerste proef gem. circa 6.6 gr., in de tweede 4.7 gr. Deze cijfers verschillen niet veel van die, welke de vermeerderingen der faeces-produktie aangeven.

De calciumgehalten van de faeces (luchtdroog) waren bij de eerste proef gedurende de ballastperioden belangrijk hooger dan in de voorperiode; het laagst waren zij in de naperiode. (Dit laatste zal een gevolg zijn geweest van de geringere toediening van calcium-zouten). In de tweede proef daalde het calciumgehalte der faeces van de voorperiode af; wat bij de zeer groote verliezen en de daarmede verband houdende zeer sterk negatieve balans niet verwonderen kan. In de tweede proef was het verschil tusschen de afgifte en het calcium in het voedsel ongeveer tweemaal zoo groot als in de eerste.

In verband met de sterk negatieve balans staat ongetwijfeld ook, dat het dier in de naperiode van de tweede proef veel zuiniger met het calcium omging dan in de voorperiode. Terwijl in beide perioden nagenoeg evenveel calcium werd toegediend, was in de voorperiode de afgifte ongeveer driemaal zoo groot als in de naperiode. De vergelijking van de cijfers der voor- en proefperiode van de tweede proef leert, dat terwijl de hoeveelheid faeces ongeveer het dubbele

bedroeg, het Ca verlies in de faeces ongeveer $1^1/_2$ maal grooter was dan in de voorperiode.

De calcinmafgifte via de nieren was gedurende de ballastperioden bij de eerste proef hooger dan in de voor- en naperiode; in de tweede proef was er geleidelijk afneming van het calcium in de urine. Ook dit laatste is ongetwijfeld een gevolg van de sterk negatieve balans.

Er is op grond der cijfers aanleiding een verhooging der calciumafgifte in de urine tengevolge van veel ballast aan te nemen, indien het rantsoen niet te arm is aan calcium. De hoeveelheid calcium in de faeces was in den regel minstens het dubbele van dat in de urine.

Over den invloed van ballast op de phosphorusafgifte zij slechts opgemerkt, dat deze niet geheel parallel liep met die van de calciumafgifte. In de ballastperioden daalde het phosphorgehalte der faeces bij beide proeven aanmerkelijk.

Over de stikstof- en ijzerafgiften bij deze proeven hoop ik later mededeelingen te doen; zoo ook over de proeven waarbij de invloed van den rijkdom van het voeder aan alkalimetalen op de calcium- en phosphorusstofwisseling werd nagegaan.

Uit de hier besproken proeven blijkt:

1. dat door vergrooting van het gehalte aan onverteerbare stoffen in het voedsel het calciumverlies via het darmkanaal verhoogd wordt,

2. dat niet al het calcium der faeces rechtstreeks uit het voedsel afkomstig behoeft te zijn, doch dat een groot deel ervan door het organisme afgegeven kan zijn, waaruit is af te leiden, dat het calcium bij de faecesafscheiding een rol speelt,

3. dat in verband daarmede uit het onderzoek der faeces slechts onder bepaalde voorwaarden kan blijken of in het voeder, of in een deel ervan (bijv. caliumzouten), het calcium in opneembaren vorm voorkomt, en

4. dat bij dieren, die veel melk geven, door voeding met veel ballast het gevaar voor een negatieve calciumbalans verhoogd wordt.

Natuurkunde. — J. P. KUENEN †, T. VERSCHOYLE en A. TH. VAN URK: *„Isothermen van tweeatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XX. De kritische kromme van mengsels van zuurstof en stikstof, de kritische verschijnselen en eenige isothermen in de nabijheid van het kritische punt van de twee mengsels met het gehalte $^1/_2$ en $^3/_4$ aan zuurstof.*" (De Heer KAMERLINGH ONNES vervult, terwijl hij met aandoening den diep betreurden vriend herdenkt, de eervolle taak voor het Zittingsverslag aan te bieden eene verhandeling door wijlen den Heer KUENEN reeds nagenoeg persklaar gemaakt om daarin als Mededeeling N°. 161 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden te worden opgenomen).

§ 1. *Inleiding.*

Deze bepalingen vormen een vervolg op het onderzoek van KUENEN en CLARK [1]). Tengevolge van eene kleine wijziging in de magnetische roerinrichting, werd de bij dit laatste gebruikte piezometer tevens geschikt om isothermen te bepalen. De mengsels waarmee de metingen werden uitgevoerd, bevatten respectievelijk 50 en 75 volumeprocenten zuurstof; wij verkregen daarmede voldoende gegevens om de kritische kromme te construeeren. Men vindt daarvoor nagenoeg een rechte lijn, terwijl beide kritische constanten een bijna lineaire functie van de samenstelling blijken te zijn.

§ 2. *Bereiding van de mengsels.*

Wij gebruikten een eenvoudig mengtoestel, hoofdzakelijk bestaande uit een bol van ongeveer 1 liter inhoud, omgeven door een watermantel en verbonden met een open manometerbuis, waarin de te mengen gassen afgemeten werden, en een bol van ongeveer twee liter inhoud om de menging te bewerkstelligen. Met behulp van driewegkranen konden de bollen, al naar vereischt werd, in verbinding gebracht worden met elkaar, met den gasvoorraad, met den te vullen piezometer, of met een vacuumpomp. Bij het meten van de relatieve hoeveelheden van de gassen, die gemengd moesten worden, werd het kwik altijd gebracht tot een merk op den steel

[1]) J. P. KUENEN en A. L. CLARK. Amsterdam Akad. Versl. Febr. 1917. Leiden Comm. N°. 150*b*.

onder den meetbol, waarna de druk, onder inachtneming van den barometerstand, met een kathetometer werd afgelezen, terzelfder tijd, dat de temperatuur van het waterbad werd opgenomen.

De zuurstof werd bereid uit zuiver kaliumpermanganaat[1]) en de stikstof uit oplossingen van natriumnitriet en ammoniumchloride[1]). Bij de bereiding van stikstof werd de lucht vooraf uit het toestel verdreven door koolzuur; om de stikstof van het daarin overgebleven koolzuur te bevrijden, werd zij voor het gebruik uitgevroren in vloeibare zuurstof, kokende onder gereduceerden druk. Het eerste gedeelte van de verdampende stikstof werd weggepompt, waarna het volgende gedeelte gebruikt werd om de toestellen te vullen; het nog overschietende werd eveneens verworpen.

§ 3. *De toestellen.*

a. De piezometer.

Hiervoor werd het gewone type van piezometer van het Laboratorium te Leiden gebruikt. Het volumen van het groote reservoir was ongeveer 500 ccm. en dat van het kleine reservoir ongeveer 1 ccm. Het laatste verschilde in vorm van dat gebruikt in Comm. N°. 150^b, teneinde een andere roermethode te kunnen volgen, bij welke men de daar vermelde moeilijkheden vermijdt. Het reservoirtje bestond deze keer uit een capillair C, lang ongeveer 50 cm., met een inwendige doorsnede van 0.2 mm., en een cylindrisch gedeelte R, van ongeveer 10 cm. lang, dat aan het ondereinde zorgvuldig bolvormig was afgerond, zoodat de roerder r (een kort stukje week ijzer in een glazen hulsje) er in paste zonder schadelijke ruimte over te laten. Op den wand van het cylindrische gedeelte R was een verdeeling aangebracht, en daar de doorsnede van R, en het volume van den roerder r, door voorafgaande calibratie bekend waren, was het mogelijk, wanneer zich in het reservoirtje een hoeveelheid vloeistof vormde, daarvan het volume te schatten. Het reservoir is, nadat het voltooid was, nog eens als geheel gecalibreerd.

b. De manometer.

De drukken werden afgelezen op den gesloten manometer M. 60[2]). Voor de verbindingen van den piezometer en den manometer kan verwezen worden naar de aangehaalde Comm. N°. 97^a. (Plaat I).

c. De cryostaat.

De cryostaat bevatte, behalve het kleine reservoir R, twee platina

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman en G. Holst, Amsterdam Akad. Versl. Dec. 1904. Leiden. Comm. N°. 145*b*.

[2]) Amsterdam Akad. Versl. Dec. 1906. Leiden Comm. N°. 97*a*.

weerstands-thermometers W, om de temperatuur af te lezen, een roerder B, voor het vloeistofbad, (in dit geval ethyleen), en de gebruikelijke hulpcapillair H, een eenvoudige heliumthermometer [1]) ter bepaling van de gemiddelde temperatuur van het gedeelte van de capillair C van het kleine reservoir, dat zich binnen den cryostaat maar boven de vloeistof bevindt; bovendien de noodige buizen V voor het inbrengen en verwijderen van het ethyleen.

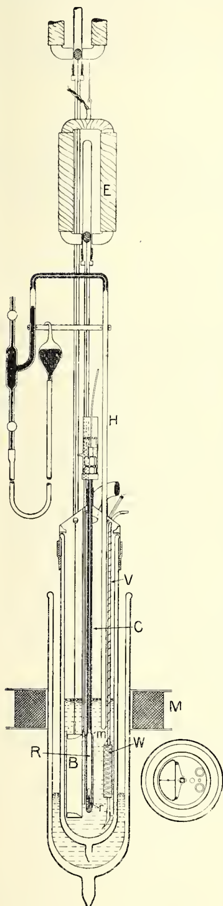


Fig. 1.

De verbindingen, vereischt voor het regelen van den druk in den cryostaat zijn afgebeeld op bovengenoemde plaat I van Comm. N°. 97^a.

De methode om gas- en vloeistofphase binnen het kleine reservoir te roeren, was de volgende: rondom het reservoirtje was een week-ijzeren manteltje gemaakt, dat vertikaal op en neer kon bewogen worden door middel van een electro-magneet E boven den cryostaat, op dezelfde wijze als de roerder van het vloeistofbad van den cryostaat. In den laagsten stand van het manteltje m (dat dezelfde lengte als het reservoirtje R heeft, en ongeveer driemaal zoo lang is als het roerdertje r), was de onderkant hiervan op gelijke hoogte met den onderkant van het reservoirtje R; in den hoogsten stand van m, was de onderkant ervan ruim twee derden van de hoogte van het reservoirtje R gestegen. Ten einde het mogelijk te maken de geheele lengte van het reservoirtje goed te overzien, waren twee spleten gemaakt in de tegenovergestetde zijden van het manteltje m en dit laatste zoo geplaatst dat zij op één lijn waren met de onverzilverde strooken van de vacuumglazen. Rondom het buitenglas was een ringvormige electro-magneet M geplaatst met den onderkant iets boven

[1]) Amsterdam Akad. Versl. Juni 1917. Leiden Comm. N^0. 152a (§ 3).

den top van het reservoirtje R. Door een geschikte regeling van den stroom in dezen magneet en van het gewicht van het ijzeren manteltje m, was het mogelijk dit laatste op te heffen en te laten zakken, zoodat het roerdertje r binnen in het reservoirtje werd meegenomen; hiermede konden gas- en vloeistofphase in het reservoirtje zeer bevredigend geroerd worden [1]).

§ 4. *Waarnemingen en voorzorgen.*

Voordat het werk bij lage temperatuur begonnen werd, zijn isothermen bepaald voor de twee mengsels bij 20° C., waarbij de berekeningen werden uitgevoerd op de wijze van Comm. N°. 78 [2]). De waarden van den uitzettingscoefficient

$$a = \frac{1}{v_A} \left[\left(\frac{\partial v_A}{\partial t} \right)_p \right]_0^{20}$$

vereischt bij de berekeningen van de isothermen voor de mengsels werden geïnterpoleerd als lineaire functies van de samenstelling uit de correspondeerende waarden voor de zuivere gassen; de fout hierdoor gemaakt is te verwaarloozen. Deze waarden waren in het geval van zuurstof, die gevonden door KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN [2]). Voor stikstof werden ze afgeleid uit isothermen, bepaald bij 0° C. en 20° C. door een van ons. Deze laatste zijn nog niet gepubliceerd. De isotherme van 20° C. voor het eerste mengsel werd bepaald met een klein reservoir van 5 ccm. Bij het bepalen van de isotherme van 20° C. voor het mengsel met 75 °/₀ zuurstof met denzelfden piezometer, ontstond een lek; ten gevolge van dit lek kon alleen het normaalvolume, bepaald aan het einde van de meting voor de berekening gebruikt worden. Ter meerdere zekerheid werd voor dit mengsel nog een serie punten bij 20° C. gemeten met den, in het kritische gebied, gebruikten piezometer. De overeenstemming van beide metingen is bevredigend. Isothermen werden bepaald over een gebied, ongeveer 5 graden boven de temperatuur van het kritisch raakpunt en naar beneden zoo laag uitgestrekt als de volumeverhoudingen van den piezometer toestonden, d.w.z. 6 graden voor het 50 °/₀ mengsel, en 2½ graad voor het 75 °/₀ mengsel onder hun respectieve kritische raakpunten. De temperatuurintervallen waren in het algemeen ongeveer 2 graden, maar in de nabijheid van het kritische gebied werden ze verminderd tot $^1/_{20}$ graad of een nog kleiner interval. Alle waarnemingen werden gedaan met stijgenden druk; op de belangrijkheid van deze voorzorg wordt gewezen in

[1]) A. VAN ELDIK. Amsterdam Akad. Versl. Mei—Juni 1897. Leiden Comm. N°. 39.

[2]) Amsterdam Akad. Versl. Maart 1902. Leiden Comm. N°. 78.

Comm. N°. 150*b*; nadat elke serie beeindigd was, werd de druk geheel afgeblazen en het gas in den piezometer gemengd door herhaaldelijk den druk tot 10 atmospheren ongeveer te laten stijgen en daarna weer te laten dalen, voordat aan een nieuwe serie begonnen werd. Wanneer slechts één phase aanwezig was, werden drukafstanden genomen van de orde van 2—3 atmospheren; wanneer er echter twee aanwezig waren, en dicht bij het kritisch gebied, werden zij verminderd tot enkele tienden van een atmospheer en soms werd de stijging bij nog kleinere stappen tot stand gebracht. Zoodra twee phasen aanwezig zijn, wordt het evenwicht buitengewoon gevoelig voor de kleinste veranderingen in druk of temperatuur en juist daarom moeten de grootheden, die de evenwichtsvoorwaarden bepalen, zoo constant mogelijk gehouden worden. In het kritisch gebied zal een verandering van een hondersten graad in temperatuur, het kwik in den steel met millimeters doen rijzen of dalen. Terwijl de *eind*punten van de condensatie nog tamelijk nauwkeurig konden worden waargenomen, tenminste wanneer de drukaangroeiingen met de uiterste zorg werden teweeg gebracht, stond de neiging van de

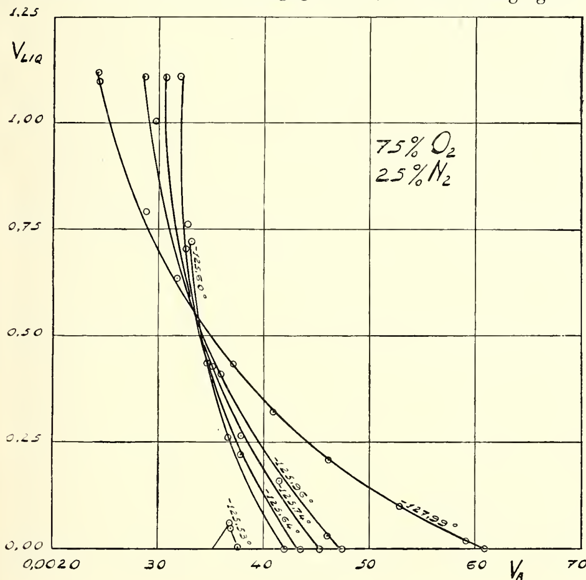


Fig. 2.

vloeistofphase, om ondanks heftig roeren, uit te blijven, niet toe, het *begin*punt van de condensatie nauwkeurig waar te nemen. Beide punten werden daarom ontleend aan de grafieken van de isothermen, door de snijding van de één-phase en de twee-phase gedeelten van

Fig. 3.

deze laatste te bepalen. Zelfs op deze wijze kunnen in het kritisch gebied alleen zeer benaderde resultaten verkregen worden.

De kritische verschijnselen werden zeer goed waargenomen, zoowel wat betreft de typische blauwe opalescentie bij en in de nabijheid van het plooipunt, als wat aangaat het verschijnsel der retrograde condensatie, hoewel het laatste was beperkt tot een gebied van ten hoogste 0.13 graad.

Als een toelichting van den graad van standvastigheid, welke bij de temperatuur- en drukregeling in het Leidsche Laboratorium verkregen is, kan dienen, dat het 50 °/₀ mengsel gedurende meer dan een uur onder de plooipuntsvoorwaarden gehouden werd, zoodat de blauwe opalescentie geregeld te zien was, terwijl een onduidelijke meniscus midden in het reservoirtje verscheen en verdween, wanneer geroerd werd. Uit de resultaten is een p,v_A grafiek voor elk mengsel geconstrueerd; de begin- en eindpunten van de condensatie zijn bepaald op de aangegeven wijze, waarna door deze de grenskromme is getrokken. Het bleek dat de twee-phasen lijn slechts weinig afwijkt van een rechte met dien verstande echter, dat in het geval van het 50 °/₀ mengsel bij elke isotherm het punt, bepaald na de condensatie, onder deze lijn ligt. Dit kan niet worden uitgelegd als een vertraging in het verschijnen van de vloeistofphase (dit zou namelijk het tegenovergesteld effect hebben); en de afwijking is veel grooter dan een mogelijke waarnemingsfout.

De nauwkeurigheid van de drukbepaling is tenminste 1 op 5000[1]) die van de temperatuuraflezing grooter dan eene tot op 0.02 graad, terwijl de waarschijnlijke waarnemingsfout in het volume niet grooter is dan 1 op 2000 als één phase aanwezig is, en 1 op 200, wanneer twee phasen aanwezig zijn, afgescheiden van een mogelijke constante calibratiefout van ten hoogste 1 op 500. Om deze laatste fout te elimineeren, zou het noodig geweest zijn, eenige punten van de isotherme van 20° C. van waterstof te meten met dezen piezometer, en de uitkomsten te vergelijken met de nauwkeurige isotherme van Schalkwijk. Daar deze groote nauwkeurigheid hier evenwel van weinig belang is, heeft dit niet plaats gehad.

De resultaten voor de twee mengsels worden hieronder gegeven met,

p = druk in atmospheren,

v_A = volume, uitgedrukt in het normaal volume,

V_L = volume vloeistof, uitgedrukt in volume van het reservoirtje,

θ = temperatuur op de voorloopige internationale Kelvinschaal, verminderd met 273.09.

---

[1]) C. A. Crommelin en Mej. E. J. Smid, Amsterdam, Akad. Versl. Juni 1915. Leiden. Comm. No. 146c.

De condensatie-punten, zooals ontleend aan de p,v_A grafieken, zijn uitgezet in een p,t grafiek ($t = \theta$); hierbij zijn ook de resultaten van KUENEN en CLARK opgenomen (Fig. 4). De dampdrukken van zuivere

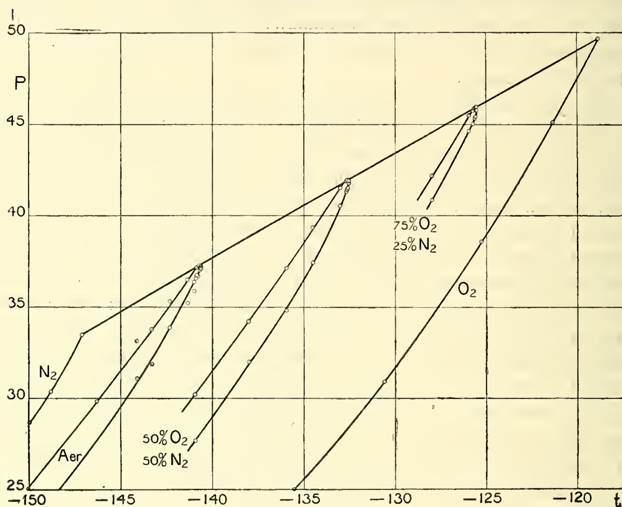


Fig. 4.

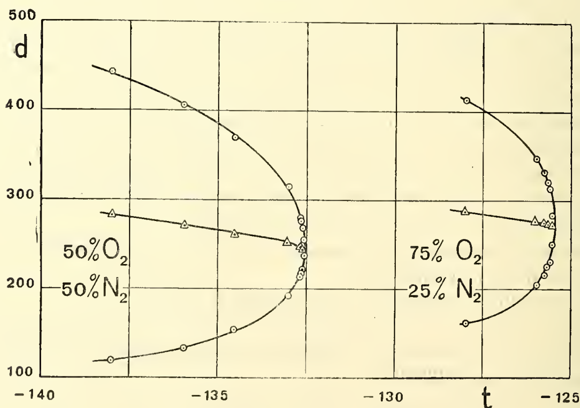


Fig. 5.

zuurstof [1]) en stikstof [2]) zijn eveneens uitgezet en de kritische kromme is daarna rakende aan de verschillende grenskrommen getrokken, waarbij de plooipunten de raakpunten bepalen.

Door V_L, het volume van de vloeistof, uit te zetten als functie van v_A, zijn een serie krommen verkregen, die duidelijk het proces van de retrograde condensatie weergeven (Fig. 2 en 3), vooral in het geval van het 50 % mengsel [3]).

Een bijzonderheid bij dit laatste mengsel is nog, dat alle lijnen in deze grafiek gaan door het punt V_L = het halve volume van het buisje, d. w. z. dat de correspondeerende lijn van constante volumeverdeeling een lijn van constante v_A is, dus in het p,v_A diagram evenwijdig loopt aan de p-as [4]).

Uit de d_A,t grafiek wordt een diameter verkregen, welke over een groot deel rechtlijnig is (evenals voor een zuivere stof), en alleen aan het alleruiterste eind sterk gekromd is naar de temperatuuras. Men moet niet over het hoofd zien, dat in dit gebied de plaats van de gevonden punten meer qualitatief dan quantitatief bepaald is.

De constanten van het plooipunt zijn:

	Mengsel 50 % *zuurstof.* (serie IX. 4.)	*Mengsel* 75 % *zuurstof.* (serie IX. 5.)	
p	41.90	45.89	(waargenomen)
v_A	0.00358	0.00336	(uit p,v_A grafiek)
θ	—132°.66	—125°.60	(waargenomen)

De kritische raakpuntsconstanten zijn:

	(serie XIV. 4.)	(serie X. 3).	
p	41.90	45.86	(uit p,v_A grafiek)
v_A	0.00404	0.00375	(uit d_A,t grafiek)
θ	—132°.53	—125°.53	(waargenomen)

Wat het kritisch raakpunt betreft, werd gevonden, dat bij 0.01 graad er boven geen condensatie werd waargenomen, terwijl 0.01 er beneden een momentane, maar zeer duidelijke condensatie plaats greep.

1) H. Kamerlingh Onnes, C. Dorsman en G. Holst l.c.

2) C. A. Crommelin. Amsterdam Akad. Versl. Dec. 1914. Leiden Comm. N°. 145*d*.

3) J. E. Verschaffelt. Amsterdam. Akad. Versl. Dec. 1898. Leiden Comm. N°. 45.

4) Leiden Comm. Suppl. N°. 23, p. 51. Enc. Math. Wiss. V 10, p. 665.

Resultaten voor het mengsel 50 % O_2—50 % N_2.

Isotherm van 20° C.

Punt.	p	d_A	pv_A	Punt.	p	d_A	pv_A
1	34.24	32.39	1.0573	7	52.34	49.82	1.0507
2	37.55	35.56	1.0561	8	46.25	43.91	1.0533
3	41.39	39.25	1.0548	9	41.12	38.99	1.0546
4	46.41	44.07	1.0531	10	37.28	35.28	1.0567
5	51.88	49.37	1.0508	11	34.03	32.17	1.0579
6	51.85	49.35	1.0507				

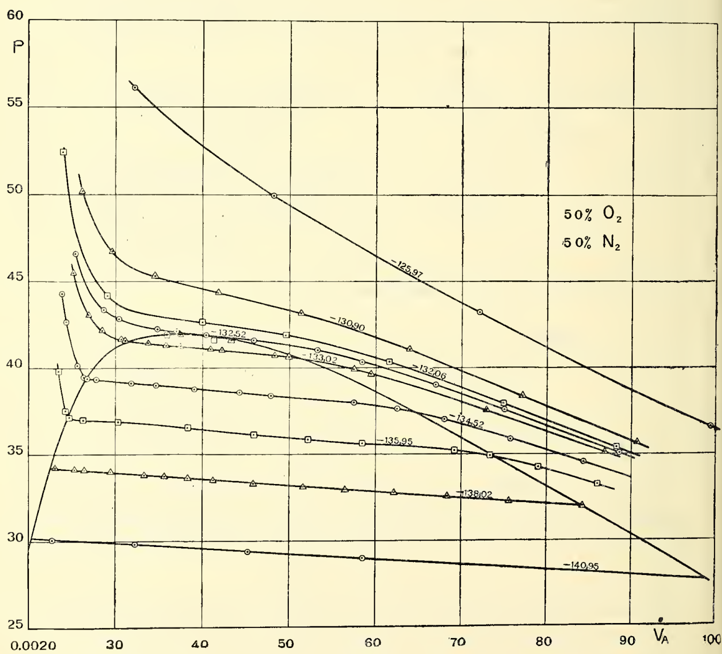


Fig. 6.

Isothermen bij lage temperatuur.

Punt.	p	v_A	V_L	θ
I. 1	37.12	0.01080		−120°.76
2	44.81	00793		8
3	54.30	533		6
II. 1	36.57	0.00994		−125°.97
2	43.23	721		7
3	49.95	481		8
4	56.13	322		7
III. 1	35.65	0.00907		−130°.90
2	38.38	771		0
3	41.03	639		89
4	43.16	513		91
5	44.35	418		0
6	45.26	345		0
7	46.73	295		0
8	50.18	261		0

Punt.	p	v_A	V_L	θ
IV. 1	35.41	0.00882		−132°.06
2	37.95	749		6
3	40.33	615		6
4	41.91	495		7
5	42.67	398		6
6	44.17	290		6
7	52.44	239		6
IX. 1	35.08	0.00886		−132°.51
2	37.57	751		1
XV. 1	39.03	670		2
IX. 3	40.34	584		1
XV. 2	41.02	532		2
3	41.60	458		2
IX. 4	41.90	404		3
5	42.13	369		0
XV. 4	42.25	347		2
5	42.78	303		2
IX. 6	43.38	285		1
XV. 6	46.60	253		2

Punt.	p	v_A	V_L	θ
X. 1	41.84	0.00410	0.051	—132°.56
2	41.89	403	029	5
3	41.93	395	000	5
XII. 1	41.60	0.00436	0.042	—132°.61
XI. 1	41.62	433	046	0
XII. 2	41.77	406	107	0
XI. 2	41.85	392	138	1
XII. 3	41.92	379	068	0
XI. 3	41.95	372	000	1
XII. 4	41.97	373	000	0
XIII. 1	41.46	0.00455	0.000	—132°.64
2	41.75	399	151	4
3	41.89	369	268	4
4	41.91	366	186	4
5	41.91	366	000	4
XIV. 1	41.40	0.00455	0.026	—132°.67
2	41.61	413	123	7
3	41.89	362	350	7
4	41.90	358	430	6
V. 1	35.12	0.00867		—133°.01
2	37.58	728		1
3	39.67	594		3
XVI. 1	39.92	574		3
VI. 1	40.62	499	0.031	2
XVI. 2	40.65	527		2
V. 4	40.73	482	54	1
VI. 2	41.03	421	192	0
XVI. 3	41.08	408	235	2
VI. 3	41.29	373	356	—132°.99
V. 5	41.34	358	472	—133°.03
XVI. 4	41.46	336	648	2
5	41.62	310		2

Punt.	p.	v_A	V_L	θ
VI. 4	41.69	0.00306	1.000	—132°.00
V. 6	42.16	284		3
XVI. 6	43.13	268		1
7	45.78	251		2
XVII. 1	34.52	0.00843		—134°.50
2	35.89	757		2
3	37.03	680		1
4	37.60	624	0.030	1
5	37.98	574	054	3
6	38.41	478	177	2
7	38.58	442	240	2
8	38.80	390	369	2
9	39.01	346	524	2
10	39.14	318	653	1
11	39.33	277	916	2
12	39.40	267	978	3
13	39.46	263	1.000	2
14	40.15	256		1
15	42.64	242		2
16	44.25	237		2
XVIII. 1	33.21	0.00860		—135°.98
VII. 1	34.32	790		1
XVIII. 2	34.85	733	0.002	8
VII. 2	35.21	692	037	1
3	35.66	584	101	3
XVIII. 3	35.82	521	175	7
4	36.14	459	255	7
VII. 4	36.60	382	408	1
XVIII. 5	36.90	302	677	7
6	37.09	262	877	6
VII. 5	37.19	246	990	2
6	37.56	242	1.000	2
XVIII. 7	39.77	234		7

Punt.	p	v_A	V_L	θ
XIX. 1	32.02	0.00842	0.000	−138°.02
2	32.31	755	048	2
3	32.57	684	082	2
4	32.78	621	123	2
5	32.98	564	165	2
6	33.16	514	219	1
7	33.37	457	279	2
8	33.54	415	349	2
9	33.65	382	414	2
10	33.75	355	480	2
11	33.84	331	540	2
12	33.99	293	663	1
13	34.11	263	792	1
14	34.16	253	843	1
15	34.24	230	1.000	2
VIII. 1	27.69		0.000	—140°.95
2	28.99	0.00585	186	5
3	29.41	452	316	5
4	29.85	322	544	4
5	30.09	227	901	6

Resultaten voor het mengel 75 °/₀ O_2—25 °/₀ N.

Isotherm van 20° C.

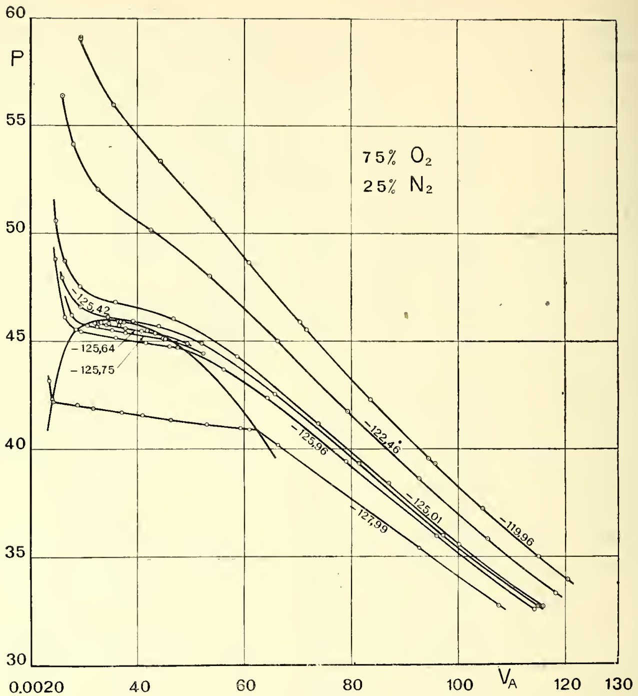
Punt.	p	d_A	pv_A	Punt.	p	d_A	pv_A
I. 1	51.68	49.49	1.0441	II. 1	36.91	35.08	1.0521
2	45.18	43.15	1.0471	2	42.90	40.89	1.0492
3	40.12	38.20	1.0503	3	48.79	46.63	1.0464
4	35.91	34.14	1.0520	4	56.40	54.08	1.0429
5	32.69	31.01	1.0542				
6	28.89	27.34	1.0564				

Isothermen bij lage temperatuur.

Punt.	p	v_A	V_L	θ	Punt.	p	v_A	V_L	θ
I. 1	33.93	0.01206		—119°.95	II. 7	50.16	0.00426		—122°.47
7	35.00	1151		7	8	52.05	327		6
2	37.20	1045		5	9	54.15	280		6
3	39.31	0956		5	10	56.41	260		6
8	39.55	944		6					
4	42.27	835		5	III. 1	32.71	0.01159		—125°.00
5	45.54	715		4	2	35.59	1006		0
9	45.88	704		6	3	38.40	0869		4.99
6	48.66	608		4	4	41.19	737		5.01
10	50.64	540		7	5	44.28	587		1
11	53.36	443		8	6	46.04	467		1
12	55.97	355		6	7	46.83	359		1
13	59.13	294		7	8	47.51	293		1
					9	48.73	265		1
II. 1	33.29	0.01183		—122°.47	10	50.60	248		2
2	35.82	1055		6					
3	38.60	0926		6					
4	41.72	793		6					
5	45.00	661		7					
6	48.02	535		6					

Punt.	p	v_A	V_L	θ
VI. 1	32.68	0.01149		−125°.42
2	35.97	0973		3
3	39.30	813		2
4	42.54	657		2
5	44.89	520		1
6	45.67	440		2
7	45.93	382		2
8	46.14	346		3
9	46.59	294		2
10	47.95	261		2
X. 1	45.89	0.00369	0.041	−125°.53
2	45.90	345	53	3
3	45.86	375	000	3
IX. 1	45.49	0.00419	0.000	−125°.60
2	45.72	366	236	0
3	45.81	347	394	0
4	45.85	333	648	59
5	45.89	336	1.000	60
VIII. 1	44.89	0.00394		−125°.64
2	45.36	433	0.000	4
3	45.46	408	78	4
4	45.59	378	199	3
5	45.75	343	455	4
6	45.80	328	682	4
7	45.83	321	1.000	5
VII. 1	44.43	0.00523		−125°.75
2	45.09	453		5
3	45.12	448	0.000	4
4	45.38	378	239	6
5	45.50	354	384	4

Punt.	p	v_A	V_L	θ
VII. 6	45.65	0.00326	0.631	−125°.73
7	45.70	307	1.000	4
8	46.19	277		3
IV. 1	32.53	0.01143		−125°.96
2	35.93	0959		6
3	39.41	789		8
4	42.37	641		7
5	43.68	561		7
6	44.67	474	0.000	7
7	44.75	460	025	6
8	44.91	415	142	6
9	45.15	361	368	6
10	45.43	297	901	6
11	45.51	287	1.000	6
12	46.11	267		6
13	48.83	248		6
V. 1	32.74	0.01076		−127°.99
2	35.41	0926		8.00
3	38.10	785		0
4	40.19	663		0
5	40.89	609	0.000	7.99
6	40.95	592	020	9
7	41.14	529	090	9
8	41.38	462	186	9
9	41.55	409	289	9
10	41.70	371	389	8.00
11	41.88	318	569	0
12	42.04	288	709	7.98
13	42.19	244	994	9
14	42.28	242	1.000	9
15	43.17	236		8.00



Ten slotte is het ons nog een aangename plicht Mej. H. VAN DER HORST en den Heer J. D. A. BOKS te danken voor de nauwgezette temperatuurregeling en de Heeren L. OUWERKERK en C. F. L. KRAANEVELD voor de technische vaardigheid, waarmede zij ons gedurende het gansche verloop van de metingen zijn behulpzaam geweest.

Natuurkunde. — J. J. van Laar: *„Iets over mengwarmten van normale en associeerende vloeistoffen".*

(**Aangeboden door de Heeren H. A. Lorentz en F. A. H. Schreinemakers**).

Slot.

5. **Eenige opmerkingen.** Voor wij nu ten slotte overgaan tot het geval van anomale componenten, nog even een paar opmerkingen.

a). Wij hebben boven voor de molecuulgetallen steeds n_1 en n_2 geschreven. Maar dikwijls wordt ook $n_1 = 1—x$ en $n_2 = x$ gesteld, zoodat $n_1 + n_2 = 1$. De differentiaalquotienten van w naar n_1 en n_2 kunnen alsdan ook door het differentiaalquotient naar x worden berekend door middel van de betrekkingen

$$w_1 = \frac{\partial\omega}{\partial n_1} = w - x\frac{\partial\omega}{\partial x} \quad ; \quad w_2 = \frac{\partial\omega}{\partial n_2} = w + (1-x)\frac{\partial\omega}{\partial x} .$$

Dit volgt onmiddellijk uit $w = n_1 w_1 + n_2 w_2$ en

$$\frac{\partial\omega}{\partial x} = \frac{\partial\omega}{\partial n_1}\frac{dn_1}{dx} + \frac{\partial\omega}{\partial n_2}\frac{dn_2}{dx} = -\frac{\partial\omega}{\partial n_1} + \frac{\partial\omega}{\partial n_2} = -w_1 + w_2 .$$

Hetzelfde geldt natuurlijk niet alleen voor w, maar voor elke homogene functie van den 1^{en} graad t. o. der molecuulgetallen n_1 en n_2 (bv. v).

Voor een homogene functie van den 0^{en} graad t. o. v. n_1 en n_2 (bv. w_1, v_1, etc.; den dissociatiegraad der dubbelmoleculen β (zie verder), etc.) zal men hebben:

$$\frac{\partial\beta}{\partial n_1} = -x\frac{\partial\beta}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial\beta}{\partial n_2} = (1-x)\frac{\partial\beta}{\partial x},$$

hetgeen volgt uit

$$n_1\frac{\partial\beta}{\partial n_1} + n_2\frac{\partial\beta}{\partial n_2} = 0 \quad \text{en} \quad \frac{\partial\beta}{\partial x} = -\frac{\partial\beta}{\partial n_1} + \frac{\partial\beta}{\partial n_2} \text{ (zie boven).}$$

b). Wij hebben gezien dat wanneer $v_1{}^0\sqrt{a_2} - v_2{}^0\sqrt{a_1} = 0$ is (d. w. z. wanneer de kritische drukken der twee componenten gelijk zijn), volgens (3) $\Delta v = 0$ wordt (en dus ook Δv_1 en Δv_2). Maar dan is volgens (1) ook $w = 0$ (en dit geldt ook voor w_1 en w_2).

Nu is

$$v = v_0 + \Delta v = n_1 v_1{}^0 + n_2 v_2{}^0 + \Delta v,$$

derhalve wanneer $\Delta v = 0$ is, eenvoudig:

$$v = n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0 \quad ; \quad v_1 = \frac{\partial v}{\partial n_1} = v_1^0 \quad ; \quad v_2 = \frac{\partial v}{\partial n_2} = v_2^0,$$

zoodat dan v een *lineaire* functie van x wordt, nl. $v = v_1^0 + x(v_2^0 - v_1^0)$.

Ook kan in het onderstelde geval geschreven worden (zie § 2):

$$\frac{a}{v} = \frac{a}{v_0} = n_1 \frac{1}{v_1^0} + n_2 \frac{a_2}{v_2^0},$$

dus ook

$$T_k = n_1 T_{k_1} + n_2 T_{k_2},$$

d. w. z. de *kritische temperatuur* van het „ideale" mengsel is eveneens een *lineaire* functie van x, nl. $T_k = T_{k_1} + x(T_{k_2} - T_{k_1})$.

Voor a/v^2 geldt:

$$\frac{a}{v^2} = \frac{a}{{v_0}^2} = \frac{(n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2})^2}{(n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0)^2} = \frac{a_1}{{v_1^0}^2} = \frac{a_2}{{v_2^0}^2},$$

wanneer tengevolge van de gelijkheid der kritische drukken $\sqrt{a_1}/v_1^0 = \sqrt{a_2}/v_2^0$ is. Bij ideale mengsels blijft dus de *kritische druk constant* $= p_{k_1} = p_{k_2}$, welke ook de waarde van x is.

6. Geassocieerde componenten.

Wij kunnen voor de berekening van w de geheele afleiding van § 2 onveranderd overnemen; alleen moet er op gelet worden dat de dissociatiegraad van de dubbelmoleculen der componenten, *in* het mengsel β_1 en β_2 zijnde, die van de *zuivere* componenten *anders*, nl. β_1^0 en β_2^0, zullen wezen. Dientengevolge zal

$$(n_1 e'_1 + n_2 e'_2) - (n_1 e'_1 + n_2 e'_2)_0$$

nu ook niet $= 0$ zijn. Wij kunnen nl. schrijven bv.

$$e_1' = \frac{1-\beta_1}{2}(e_1')_d + \beta_1 (e_1')_e = (e_1')_{½d} + \beta_1 \{(e'_1)_e - (e_1')_{½d}\} = (e_1')_{½d} + \beta_1 q_1,$$

wanneer $(e'_1)_d$ de energiekonstante is van 1 dubbelmolecuul en $(e'_1)_e$ van een enkelvoudig molecuul. Een zelfde uitdrukking geldt voor e'_2. Hierbij hebben dus e'_1 en e'_2 steeds op enkelvoudige moleculaire hoeveelheden betrekking. De grootheden q_1 en q_2 zijn de „zuivere" dissociatiewarmten, d. w. z. nog zonder de stukken die op de voluumcontracties betrekking hebben (zie verder onder). Voor bovenstaande uitdrukking kan dus geschreven worden:

$$n_1 (\beta_1 - \beta_1^0) q_1 + n_2 (\beta_2 - \beta_2^0) q_2 = q.$$

Verder bedenke men dat a bij associatie onveranderd blijft, aangezien bij eenvoudige aaneenligging van twee enkelvoudige moleculen tot één dubbelmolecuul $\sqrt{a}$ eveneens tweemaal grooter zal

worden, zoodat derhalve $\sqrt{a}$ voor ½ dubbelmolecuul dezelfde waarde zal hebben als voor 1 enkelvoudig molecuul.

Hetzelfde wordt ten opzichte der warmtekapaciteiten k_1 en k_2 aangenomen. Ook daar wordt — vooral bij grootere moleculen — geen contractie der waarde ondersteld.

Zoodoende vindt men nu in plaats van (1):

$$w = q + n_1 n_2 \frac{(v_2^0 \sqrt{a_1} - v_1^0 \sqrt{a_2})^2}{v_0\, v_1^0\, v_2^0} + \left(p + \frac{a}{v\, v_0}\right) \Delta v \quad . \quad (1_{ass.})$$

De waarden van w_1 en w_2 vinden wij op geheel overeenkomstige wijze als in § 2, nl. uit (vergelijk (1^a)):

$$w = q + n_1 n_2 \frac{(v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2}{v\, v_1\, v_2} + \left(p + \frac{a_1}{v_1 v_1^0}\right) n_1 \Delta v_1 + \left(p + \frac{a_2}{v_2 v_2^0}\right) n_2 \Delta v_2,$$

waarin dan verder

$$\frac{a_1}{v_1 v_1^0} \Delta v_1 = \frac{a_1}{(v_1^0)_{\beta_1^0}} - \frac{a_1}{(v_1)_{\beta_1}} = \left(\frac{a_1}{(v_1^0)_{\beta_1^0}} - \frac{a_1}{(v_1)_{\beta_1^0}}\right) + \left(\frac{a_1}{(v_1)_{\beta_1^0}} - \frac{a_1}{(v_1)_{\beta_1}}\right) =$$

$$= \frac{a_1}{(v_1^0 v_1)_{\beta_1^0}} (v_1 - v_1^0)_{\beta_1^0} + \frac{a_1}{(v_1)_{\beta_1^0} (v_1)_{\beta_1}} (\beta_1 - \beta_1^0)\, \Delta_1$$

is, aangezien

$$v_1 = \frac{1-\beta_1}{2} (v_1)_d + \beta_1 (v_1)_e = (v_1)_{½d} + \beta_1 \Big((v_1)_e - (v_1)_{½d}\Big) = (v_1)_{½d} + \beta_1\, \Delta_1,$$

zoodat $(v_1)_{\beta_1} - (v_1)_{\beta_1^0} = (\beta_1 - \beta_1^0)\, \Delta_1$ wordt. Hierin stelt Δ_1 de volumverandering (contractie) voor, wanneer *in* het mengsel ½ dubbelmolecuul in 1 enkelvoudig molecuul overgaat.

Deze grootheid Δ_1 kan een aanmerkelijke waarde bezitten. Het verschijnsel der *maximum-dichtheid* van *water* bv. vindt zijn verklaring in de groote waarde van Δ_1, zoodat beneden 4° C. de thermische uitzetting zelfs overtroffen wordt door de volum-*vermindering* tengevolge der voortschrijdende dissociatie der dubbelmoleculen. Boven 4° C. zal de thermische uitzetting overheerschen [1].

Voor $\frac{a_2}{v_2 v_2^0} \Delta v_2$ geldt het zelfde, zoodat wij ten slotte kunnen neerschrijven, in aanmerking nemende dat ook

$$\left.\begin{aligned} \Delta v_1 &= (v_1)_{\beta_1} - (v_1^0)_{\beta_1^0} = (v_1 - v_1^0)_{\beta_1^0} + \Big((v_1)_{\beta_1} - (v_1)_{\beta_1^0}\Big) = (\Delta v_1)_{\beta_1^0} + (\beta_1 - \beta_1^0)\Delta_1 \\ \Delta v_2 &= (v_2)_{\beta_2} - (v_2^0)_{\beta_2^0} = (v_2 - v_2^0)_{\beta_2^0} + \Big((v_2)_{\beta_2} - (v_2)_{\beta_2^0}\Big) = (\Delta v_2)_{\beta_2^0} + (\beta_2 - \beta_2^0)\, \Delta_2 \end{aligned}\right\}$$

[1] Deze verklaring, meer dan 20 jaar geleden voor het eerst door mij (in den VAN 'T HOFF-bundel van het Zeitschr. f. ph. Ch. (Bd. 31, 1899, p. 1 e.v.)) gegeven (zie vooral p. 12—16), vindt men nog in geen enkel leerboek vermeld. Op enkele gunstige uitzonderingen na is dit ook het geval met vele andere door mij gegeven theorieën, regels en verklaringen.

is:

$$\left.\begin{array}{l} w = n_1(\beta_1-\beta_1{}^0)\left[q_1+\left(p+\frac{a_1}{(v_1)_{\beta_1{}^0}(v_1)_{\beta_1}}\right)\Delta_1\right]+ \\ +n_2(\beta_2-\beta_2{}^0)\left[q_2+\left(p+\frac{a_2}{(v_2)_{\beta_2{}^0}(v_2)_{\beta_2}}\right)\Delta_2\right]+n_1n_2\frac{(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{v\,v_1\,v_2}+ \\ +\left(p+\frac{a_1}{(v_1\,v_1{}^0)_{\beta_1{}^0}}\right)n_1\,(\Delta v_1)_{\beta_1{}^0}+\left(p+\frac{a_2}{(v_2\,v_2{}^0)_{\beta_2{}^0}}\right)n_2\,(\Delta v_2)_{\beta_2{}^0} \end{array}\right\}.$$

Hierin zijn nu de grootheden

$$Q_1 = q_1 + \left(p+\frac{a_1}{(v_1)_{\beta_1{}^0}(v_1)_{\beta_1}}\right)\Delta_1 \quad ; \quad Q_2 = q_2 + \left(p+\frac{a_2}{(v_2)_{\beta_2{}^0}(v_0)_{\beta_2}}\right)\Delta_2$$

de *totale* (geabsorbeerde) dissociatiewarmten der componenten *in* het mengsel, bij overgang van $^1/_2$ dubbelmolecuul in 1 enkelvoudig molecuul. Schrijven wij verder

$$n_1\,(\beta_1-\beta_1{}^0)\,Q_1 + n_2\,(\beta_2-\beta_2{}^0)\,Q_2 = Q,$$

zoo wordt eindelijk:

$$\left.\begin{array}{l} w = Q + n_1n_2\frac{(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{v\,v_1\,v_2}+\left(p+\frac{a_1}{(v_1v_1{}^0)_{\beta_1{}^0}}\right)n_1(\Delta v_1)_{\beta_1{}^0}+ \\ \qquad +\left(p+\frac{a_2}{(v_2v_2{}^0)_{\beta_2{}^0}}\right)n_2\,(\Delta v_2)_{\beta_2{}^0} \end{array}\right\}.(1^a_{ass.})$$

En hieruit vinden wij voor w_1 en w_2, met inachtneming der zelfde opmerking bij de differentiatie als in § 2:

$$\left.\begin{array}{l} w_1 = \left[(\beta_1-\beta_1{}^0)Q_1+n_1Q_1\frac{d\beta_1}{dn_1}+n_2Q_2\frac{d\beta_2}{dn_1}\right]+n_2{}^2\frac{(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{v^2v_1}+ \\ \qquad +\left(p+\frac{a_1}{(v_1v_1{}^0)_{\beta_1{}^0}}\right)(\Delta v_1)_{\beta_1{}^0} \\ w_2 = \left[(\beta_2-\beta_2{}^0)\,Q_2+n_1Q_1\frac{d\beta_1}{dn_2}+n_2Q_2\frac{d\beta_2}{dn_2}\right]+n_1{}^2\frac{(v_2\sqrt{a_1}-v_1\sqrt{a_2})^2}{v^2\,v_2}+ \\ \qquad +\left(p+\frac{a_2}{(v_2v_2{}^0)_{\beta_2{}^0}}\right)(\Delta v_2)_{\beta_2{}^0} \end{array}\right\}.(2_{ass})$$

In de vergelijking ($1_{ass.}$) zal nu (zie boven)

$$\left.\begin{array}{l} \Delta v = v - v_0 = n_1\Delta v_1 + n_2\Delta v_2 = n_1(\Delta v_1)_{\beta_1{}^0} + n_2(\Delta v_2)_{\beta_2{}^0} + \\ \qquad + n_1\,(\beta-\beta_1{}^0)\,\Delta_1 + n_2\,(\beta_2-\beta_2{}^0)\,\Delta_2 \end{array}\right\} \quad (8)$$

zijn, waarin de laatste twee termen met Δ_1 en Δ_2 sterk overheerschend zullen wezen. Ook al zijn nu de kritische drukken der beide componenten ongeveer gelijk, zoodat $(\Delta v_1)_{\beta_1{}^0}$ en $(\Delta v_2)_{\beta_2{}^0} = 0$

zullen worden, zoo zal Δv toch nog betrekkelijk groot blijven, omdat Δ_1 en Δ_2 hunne waarden zullen behouden.

Bij associeerende componenten zal dus in $(1_{ass.})$ de term met Δv nog sterker domineeren dan bij mengels van normale stoffen, aangezien ook q_1 en q_2 nooit groot zullen zijn. Waarschijnlijk zullen zelfs — evenals bij de warmtecapaciteiten — deze verschillen in de energiekonstanten der halve dubbelmoleculen en der enkelvondige moleculen geheel verwaarloosbaar wezen. Nog meer dan bij niet-geassocieerde componenten is derhalve thans

$$\frac{w}{\Delta v} = p + \frac{a}{vv_0} = \frac{a}{vv_0} = \frac{a}{v^2}$$

te stellen, welke waarden bij verschillende stoffenparen wederom niet veel zullen uiteenloopen, wanneer de kritische drukken dezer stoffen niet te veel zullen verschillen.

7. Benaderde bepaling van $\beta_1 - \beta_1^0$ bij kleine waarden van n_2 (of x).

Uit de geheel nauwkeurige dissociatievergelijking[1]) van den 1^{en} component in het mengsel, nl.

$$\frac{(1-x)\beta_1^2}{{}^1/_2(1-\beta_1)\left[(1-x)\frac{1+\beta_1}{2}+x\frac{1+\beta_2}{2}\right]} = K_1 = \frac{K'_1}{p+{}^a/_{v^2}}\, e^{-\frac{p+{}^a/_{v^2}}{RT}\Delta_1},$$

waarin K'_1 nog een temperatuurfunctie is, of ook

$$\frac{\beta_1^2}{(1-\beta_1^2)\left(1+\frac{x}{1-x}\frac{1+\beta_2}{1+\beta_1}\right)} = \frac{1}{4}K_1 \quad , \quad \text{d.w.z.}\quad \frac{\beta_1^2}{1-\beta_1^2} = \frac{1}{4}K_1(1+\varphi);$$

wanneer $\frac{x}{1-x}\frac{1+\beta_2}{1+\beta_1} = \varphi$ wordt gesteld, volgt onmiddellijk:

$$\beta_1 = \sqrt{\frac{{}^1/_4 K_1(1+\varphi)}{1+{}^1/_4 K_1(1+\varphi)}} = \sqrt{\frac{{}^1/_4 K_1}{1+{}^1/_4 K_1}}\sqrt{\frac{1+\varphi}{1+\frac{{}^1/_4 K_1}{1+{}^1/_4 K_1}\varphi}}.$$

Hierin is blijkbaar $\sqrt{\frac{{}^1/_4 K_1}{1+{}^1/_4 K_1}} = \beta_1^0$ (want voor $x=0$ is $\varphi=0$), derhalve

$$\beta_1 = \beta_1^0 \sqrt{\frac{1+\varphi}{1+\beta_1^{0^2}\varphi}},$$

[1]) Zie o.a. Arch. Teyler XI, 3e Partie, 1908, p. 44 e.v.

hetgeen bij *kleine* waarden van $x\,(\varphi)$ overgaat in

$$\beta_1 = \beta_1{}^0 \left(1 + {}^1/_2 \left(1 - \beta_1{}^{0^2}\right) \varphi\right),$$

zoodat

$$\beta_1 - \beta_1{}^0 = {}^1/_2\, \beta_1{}^0 \left(1 - \beta_1{}^{0^2}\right) \varphi = {}^1/_2\, \beta_1{}^0 \left(1 - \beta_1{}^{0^2}\right) \frac{x}{1-x} \frac{1+\beta_2}{1+\beta_1}$$

wordt. Nu is bij kleine waarden van x $\beta_2 = 1$ te stellen, en $\beta_1 = \beta_1{}^0$, zoodat tenslotte bij benadering

$$(x \text{ klein}) \quad \beta_1 - \beta_1{}^0 = \frac{x}{1-x} \beta_1{}^0 \left(1 - \beta_1{}^0\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

wordt, en voor $n_1(\beta_1 - \beta_1{}^0) = (1-x)(\beta_1 - \beta_1{}^0)$ kan geschreven worden $x\,\beta_1{}^0(1-\beta_1{}^0)$.

8. Herleiding der formule voor w bij normale componenten.

Wanneer wij de boven afgeleide formules aan eenige experimenteele gegevens willen toetsen, zoo kunnen wij dit alleen doen met mengsels van *normale* componenten. Bij *anomale* componenten (water, alcoholen, zuren, etc.) ontbreekt ons de kennis der grootheden q en Δ. Juist omgekeerd hebben wij deze destijds (l.c.) uit de experimenteele uitkomsten, bv. uit de voluumcontractie van water-alcohol mengsels, bij benadering berekend. Wij moeten ons dus tot de formules (1) en (3) beperken, en wanneer wij die ook op anomale componenten toepassen, zullen wij door de *afwijkingen* tusschen de berekende en de experimenteel gevonden waarden iets aangaande de vermoedelijke waarden van q en Δ te weten kunnen komen.

Voor Δv vonden wij (zie behalve (3) ook (3^a) en (3^b)):

$$\Delta v = n_1 n_2 \frac{{}^2/_7\, m}{1 - {}^2/_7\, m} \frac{v_1{}^0 \sqrt{a_2}(1-\tau)}{a_1 a_2} \left\{ (\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2}) \sqrt{a_1 a_2} - \frac{1}{2} (n_1 a_1 \quad n_2 a_2) \frac{v_1{}^0 \sqrt{a_2}}{v_0} (1-\tau) \right\},$$

wanneer

$$\frac{v_2{}^0 \sqrt{a_1}}{v_1{}^0 \sqrt{a_2}} = \frac{b_{k_2} \sqrt{a_{k_1}}}{b_{k_1} \sqrt{a_{k_2}}} = \sqrt{\frac{p_{k_1}}{p_{k_2}}} = \tau$$

geschreven wordt. Volgens (1) wordt dus verder, met weglating van p:

$$w = n_1 n_2 \left[\frac{v_1{}^{0^2} a_2}{v_0\, v_1{}^0\, v_2{}^0} (1-\tau)^2 + \frac{a}{v\, v_0} \frac{{}^2/_7\, m}{1 - {}^2/_7\, m} \frac{v_1{}^0 \sqrt{a_2}\,(1-\tau)}{a_1 a_2} \left\{ \quad \right\} \right],$$

of ook

$$w = n_1 n_2 \frac{a_2}{v_2{}^0} \frac{v_1{}^0}{v_0} \left[(1-\tau)^2 + \frac{1}{6} (1-\tau) \frac{a}{a_2} \frac{v_2{}^0}{v} \left\{ \left(1 - \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}\right) - \frac{1}{2} \left(n_1 + n_2 \frac{a_2}{a_1}\right) \frac{v_1{}^0}{v_0} (1-\tau) \right\} \right],$$

wanneer bij benadering $m = T : T_k = {}^1/_2$ wordt gesteld. Schrijft men nu $7RT_{k_2}$ voor ${}^{a_2}/_{v_2{}^0}$ en $7RT_k$ voor ${}^a/_v$, en verder

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{a_{k_2}}{a_{k_1}} = \frac{b_{k_2}}{b_{k_1}} \frac{T_{k_2}}{T_{k_1}} = \varphi,$$

waarin $b_{k_2} : b_{k_1}$ uit $(T_{k_2} : p_{k_2}) : (T_{k_1} : p_{k_1})$ kan berekend worden, dan wordt eindelijk:

$$w = 7\, n_1 n_2\, RT_{k_2} \frac{v_1{}^0}{v_0} \left[(1-\tau)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{6} \frac{T_k}{T_{k_2}} (1-\tau) \left\{ (1 - \sqrt{\varphi}) - \frac{1}{2} \frac{v_1{}^0}{v_0} (1-\tau)(n_1 + n_2\, \varphi) \right\} \right] \quad . (10)$$

Worden *aequimoleculaire* hoeveelheden der componenten gebruikt, dan is $n_1 = 1 - x = {}^1/_2$ en ook $n_2 = x = {}^1/_2$, en wordt

$$w_{½} = \frac{7}{4} RT_{k_2} \frac{v_1{}^0}{{}^1/_2 (v_1{}^0 + v_2{}^0)} \left[(1-\tau)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{6} \frac{{}^1/_2 (T_{k_1} + T_{k_2})}{T_{k_2}} (1-\tau) \left\{ (1 - \sqrt{\varphi}) - \frac{1}{4} \frac{v_1{}^0}{{}^1/_2 (v_1{}^0 + v_2{}^0)} (1-\tau)(1+\varphi) \right\} \right],$$

daar $v_0 = n_1 v_1{}^0 + n_2 v_2{}^0$, en bij benadering $T_k = {}^1/_2 (T_{k_1} + T_{k_2})$ is. Dit laatste is alleen dan strikt nauwkeurig, wanneer de kritische drukken der beide componenten gelijk zijn (zie § 5 onder b). Wordt nog ter bekorting gesteld:

$$\frac{v_1{}^0}{{}^1/_2 (v_1{}^0 + v_2{}^0)} = \lambda_1 \quad ; \quad \frac{{}^1/_2 (T_{k_1} + T_{k_2})}{T_{k_2}} = \lambda_2,$$

dan is ten slotte met $R = 2$, zoodat w in Gr. kal. is uitgedrukt:

$$w_{½} = \frac{7}{2} \lambda_1 T_{k_2} \left[(1-\tau)^2 + {}^1/_6 \lambda_2 (1-\tau) \left\{ (1 - \sqrt{\varphi}) - {}^1/_4 \lambda_1 (1-\tau)(1+\varphi) \right\} \right]. \quad (10^a)$$

Deze formule is door T_{k_2} natuurlijk slechts *schijnbaar* asymmetrisch, doordat wij $v_1{}^0 \sqrt{a_2}$ in $v_1{}^0 \sqrt{a_2} - v_2{}^0 \sqrt{a_1}$ buiten haakjes hebben gehaald. Hadden wij dit met $v_2{}^0 \sqrt{a_1}$ gedaan, dan ware T_{k_1} als voorfactor verschenen, maar dan ware ook $1 - \sqrt{(p_{k_1} : p_{k_2})}$ door $\sqrt{(p_{k_2} : p_{k_1})} - 1$ vervangen. Wij richten het nu voortaan zoo in, dat τ altijd < 1 is, zoodat voor *eerste* component die wordt gekozen, waarvan de kritische druk het *laagst* is.

Behoorlijk is w door den voorfactor $RT_{k_2} = {}^1/_7\, {}^{a_2}/_{v_2{}^0}$ van de dimenties eener energie. Verder komen in (10^a) alleen *verhoudingen* van grootheden voor. Behooren de componenten dus tot dezelfde familie van stoffen, b.v. tot de uitgebreide familie der „gewone" stoffen (kritische temp. tusschen 400° en 600° abs., $\gamma = 0{,}9$, $f = 7$, $r = v_k : b_k = 2{,}1$, etc.), dan zal de fout welke begaan wordt, door in τ en φ $v_2{}^0 : v_1{}^0 = b_{k_2} : b_{k_1}$ en $a_2 : a_1 = a_{k_2} : a_{k_1}$ te stellen, zeker te

verwaarloozen zijn. Immers de betreffende verhoudingen zijn voor al die stoffen nagenoeg gelijk — mits deze slechts in overeenstemmende toestanden verkeeren (b.v. $m = {}^1/_2$) — hetgeen bij benadering het geval zal zijn wanneer de kritische temperaturen niet te zeer uiteenloopen. Alleen bij den voorfactor a_2/v_{2^0} is er door den factor 7 natuurlijk op gelet dat de desbetreffende correcties behoorlijk worden inachtgenomen. [1])

Daar volgens (1)

$$w = \Delta P + \frac{a}{v\,v_0}\Delta v = \Delta P + \frac{a}{v_0}\frac{\Delta v}{v} = \Delta P + 7R\,.\,\tfrac{1}{2}(T_{k_1} + T_{k_2})\frac{\Delta v}{v}$$

is (zie boven), zoo volgt uit (10^a) dadelijk:

$$\frac{\Delta v_{1/2}}{v} = \frac{1}{24}\lambda_1\,(1-\tau)\left\{(1-\sqrt{\varphi}) - {}^1/_4\,\lambda_1\,(1-\tau)\,(1+\varphi)\right\}, \quad . \quad (11)$$

waaruit $\Delta v_{1/2}$ kan berekend worden ($v = 1$).

Wanneer de kritische drukken der beide componenten gelijk zijn, dan is $\tau = 1$ en worden w en Δv beide $= 0$. Zooals wij reeds in ons eerste stuk opmerkten, is dan, nl. bij zeer gering verschil van p_{k_1} en p_{k_2}, $1-\tau$ grooter dan $(1-\tau)^2$, zoodat in w het stuk met Δv overheerschen zal. Maar verschillen de kritische drukken iets meer, dan zal het eerste stuk blijven overwegen. Zooals uit de berekening in de volgende paragraaf zal blijken, bedraagt het stuk met Δv hoogstens ${}^1/_5$ van het eerste stuk, maar dikwijls is het veel minder. De hoofdterm van w blijft dus ΔP, en deze kan door de eenvoudige formule ($x = {}^1/_2$)

$$w_{1/2} \backsim \Delta P_{1/2} = {}^7/_2\,\lambda_1\,T_{k_2}\,(1-\tau)^2$$

worden voorgesteld. Wil men zich dus een benaderde voorstelling vormen van de grootte van de mengwarmte w, dan zal het veelal voldoende zijn de genoemde waarde van ΔP te berekenen.

De waarde van Δv zal nu eens positief, dan weder negatief zijn. Niet altijd zijn de voorwaarden voor contractie (Δv negatief) — zie § 3: „Wat het teeken van Δv betreft" enz. — vervuld. Volgens de tabellen op p. 160—161, 169 en 176 van KREMANN's geciteerde boek zijn er ongeveer evenveel mengsels van normale vloeistoffen, welke een positieve als welke een negatieve Δv vertoonen. Alles hangt natuurlijk daarvan af of

$$(1-\sqrt{\varphi}) - {}^1/_4\,\lambda_1\,(1-\tau)\,(1+\varphi) > \text{of} < 0$$

---

[1]) Daar $RT_k = {}^8/_{27}\,\lambda\,{}^{a_k}/_{b_k}$ is, waarin λ bij gewone stoffen ongeveer ${}^{27}/_{28}$ is, zoo is dan ${}^{a_k}/_{b_k} = {}^7/_2\,RT_k$. Nu is a bij $T = {}^1/_2\,T_k$ ongeveer $1{,}4\,a_k$ en $v = 0{,}73\,b_k$, zoodat ${}^a/_v = 2\,{}^{a_k}/_{b_k} = 7RT_k$ wordt.

is, d. w. z. of (benaderd) $\sqrt{\varphi} <$ of $> 1 - {}^1/_2\, \lambda_1 (1 - \tau)$ uitvalt. En hieromtrent is natuurlijk niets van te voren te voorspellen.

9. Eenige numerieke uitkomsten.

Dat werkelijk bij menging van normale vloeistoffen de mengwarmte $= 0$ of zeer gering (+ of —) is, wanneer de *kritische drukken ongeveer gelijk* zijn, blijkt o.a. uit de volgende voorbeelden. (verg. ook Tabel V op p. 64—65 in KREMANN's boek).

C_6H_5Cl — C_6H_5Br	(p_k = 44,6 en 44,6)	$w = 0$ à 3,3 (YOUNG 1903 en KR.)	
Dimethylaniline — m. Xylol	(„ » 35,8 » 35,8)	+ 2,8	KREMANN c.s. 1914.
Amylformiaat — Propylacetaat	(» » 34,1 » 34,8)	— 2,0	
p-Xylol — m-Xylol	(» » 35,0 » 35,8)	— 2,0	
p-Xylol — o-Xylol	(» » 35,0 » 36,9)	+ 2,3	
m-Xylol — o-Xylol	(» » 35,8 » 36,9)	+ 2,0	

Van de vele bestudeerde mengsels, waarvan de kritische drukken min of meer verschillend zijn, hebben wij de volgende volgens (10^a) berekend[1]) ter vergelijking met de uitkomsten der waarneming.

1. **Toluol-Benzol.** Hier is

p_k	T_k	$T_k/p_k = \theta b_k$	$T_k \cdot \theta b_k$	τ	φ	$\sqrt{\varphi}$	λ_1	λ_2
41.6	594	14.3	8490	0.932	0.774	0.880	1.10	1.028
47.9	562	11.7	6580					

Voor de berekening van $\lambda_1 = v_1^0 : {}^1/_2(v_1^0 + v_2^0)$ kunnen wij òf de dichtheden bij de proeftemperatuur gebruiken, of ook — daar v_1^0 en v_2^0 evenredig met b_{k_1} en b_{k_2} zullen wezen — de bovenstaande waarden van θb_k (θ is een zekere getallenfactor) invoeren. Wij hebben het laatste gedaan. Men vindt nu:

$$w = {}^7/_2 \times 1{,}1 \times 562\,(0{,}00462 + {}^1/_6\, 1{,}03 \,.\, 0{,}068 \{0{,}120 - {}^1/_4\, 1{,}1 \,.\, 0{,}068 \,.\, 1{,}744\})$$
$$= 2162\,(0{,}00462 + 0{,}0117\,\{0{,}120 - 0{,}033\})$$
$$= 2162\,(0{,}00462 + 0{,}00102) = 2162 \times 0{,}00564 = \mathbf{12{,}2} \text{ Gr.kal.}$$

Gevonden is 14,0 door ALEXEJEW (uit YOUNG volgt 15,8, terwijl KR. 18,9 vond).

[1]) Zoowel in Tabel 5 voor w (op p. 164) als in Tabel 23 voor Δv (p. 175) zijn in KREMANN's boek de „berekende" waarden alle onjuist, daar voor Δv in pl. v. de door mij afgeleide nauwkeurige formule een benaderde is gebruikt. Ook werd bij w in pl.v. $a/_v = a/_b = 7RT_c$ gezet ${}^{27}/_8\, RT_c$, waardoor alleen reeds de voor w berekende waarden alle ruim tweemaal te klein uitvallen. Enz.

Men ziet dat hier de waarde van den term met Δv ongeveer 22% van den hoofdterm bedraagt.

Wat de afwijkingen betreft tusschen berekende en gevonden waarden, zoo moeten — ook bij de volgende voorbeelden — deze, buiten experimenteele moeilijkheden en kleine benaderingen bij de afleiding der formule, wel hoofdzakelijk gezocht worden in de dikwijls onnauwkeurig bekende waarden der *kritische drukken*. Een slechts geringe fout daarin brengt reeds een vrij groote verandering in de waarde van $(1-\tau)^2$ teweeg.

Voor de waarde van $^{\Delta v}/_v$ vindt men volgens (11) onmiddellijk:

$$^{\Delta v}/_v = {}^1/_{24} \times 1,1 \times 0,068 \times 0,087 = \mathbf{0,00027}.$$

Gevonden werd (zie Tabel 21 op p. 160—161 en 23 op p. 175 bij Kr.) 0,05 : 100 = 0,00050 [1]).

2. **Metaxylol-Benzol.** Wij hebben daar het volgende.

p_k	T_k	θb_k	$T_k . id.$	τ	φ	$\sqrt{\varphi}$	λ_1	λ_2
35.8	622	17.4	10820	0.864	0.608	0.780	1.20	1.053
47.9	562	11.7	6580					

Dit geeft:

$$w = {}^7/_2 \times 1,2 \times 562\,(0,0185 + {}^1/_6\, 1,05 \,.\, 0,136\,\{0,220 - {}^1/_4 1,2 \,.\, 0,136 \,.\, 1,608\})$$
$$= 2351\,(0,0185 + 0,0239\,\{0,220 - 0,065\})$$
$$= 2351\,(0,0185 + 0,0037) = 2351 \times 0,0222 = \mathbf{52,2} \text{ Gr. kal.}$$

Door Kremann werd gevonden 57 Gr. kal. De overeenstemming is wederom (bovenstaande opmerkingen in aanmerkingen genomen) zeer voldoende. De term met Δv bedraagt hier 20% van den hoofdterm. Verder is

$$^{\Delta v}/_v = {}^1/_{24} \times 1,2 \times 0,136 \times 0,155 = \mathbf{0,00105}$$

Gevonden is door Kr. 0,15 : 100 = 0,00150. De grootte-orde is in elk geval hetzelfde.

De mengsels met CCl_4 als component vertoonen alle afwijkingen. Nu is CCl_4 zeker *geassocieerd* (zie ook Kr., p. 68 en 140), zoodat de afwijkingen daarin hun verklaring vinden.

Zoo zou het mengsel $\underline{CCl_4 - C_6H_6}$ (p_k = 45,0 en 47,9) volgens

[1]) Het is niet geheel duidelijk in de opgaven van Kremann of door 100, dan wel door $^1/_2\,(v_1{}^0 + v_2{}^0) = 195,5$ moet worden gedeeld. (Zie p. 175). In het laatste geval zou $\Delta v/v = 0,00026$ uitvallen, in volmaakte overeenstemming met de berekende waarde. Wat de waarde van Young betreft, deze wijkt belangrijk van die van Kremann af. Hij vond nl. 0,16% in pl. v. 0,05%, dus ruim 3 maal meer. Ook voor w bestaan er dikwijls groote verschillen.

berekening een mengwarmte $= + 2{,}0$ Gr. kal. moeten geven, terwijl gevonden is (YOUNG) $+ 21{,}4$. De door YOUNG gevonden waarde van ${}^{\Delta v}/_{v}$, nl. $- 0{,}00130$, wijst op een vrij sterke volumcontractie, waardoor de te groote positieve waarde voor w intusschen niet verklaard wordt. Ook de dampspanningslijn wijkt hier af.

Het mengsel $C_7H_8 - CCl_4$ ($p_k = 41{,}6$ en $45{,}0$) doet $+ 3{,}9$ voor w verwachten, terwijl volgens YOUNG $w = - 8{,}5$ is. Daarbij behoort ${}^{\Delta v}/_{v} = - 0{,}00070$ volgens denzelfden auteur, en zoo zijn w en Δv beide negatief.

3. $C_2H_4Ac - CCl_4$. Van dit mengsel zij de berekening nog eens gereproduceerd. Men heeft

p_k	T_k	θb_k	$T_k . id.$	τ	φ	$\sqrt{\varphi}$	λ_1	λ_2
38.0	523.2	13.77	7204	0.9189	0.9543	0.9769	1.054	0.9704
45.0	556.2	12.36	6875					

gevende:

$$w = {}^7/_2 \times 1{,}054 \times 556{,}2\,(0{,}006577 +$$
$$+ {}^1/_6\, 0{,}9704\ \ 0{,}0811\,\{0{,}0231 - {}^1/_4\, 1{,}054 \,.\, 0{,}0811 \,.\, 1{,}9543\})$$
$$= 2052\,(0{,}006577 + 0{,}01312\,\{0{,}0231 - 0{,}0418\})$$
$$= 2052\,(0{,}006577 - 0{,}000245) = 2052\ \ 0{,}006332 = + \mathbf{13{,}0}\ \text{Gr. kal.}$$

Gevonden werd (YOUNG) $- 20{,}1$. De berekening geeft hier een negatieve waarde voor Δv terwijl de correctieterm nog geen 4% van den hoofdterm bedraagt. Voor ${}^{\Delta v}/_{v}$ berekent men:

$${}^{\Delta v}/_{v} = {}^1/_{24} \times 1{,}054 \times 0{,}0811 \times (-0{,}187) = - \mathbf{0{,}00067}.$$

Door YOUNG werd gevonden $+ 0{,}00030$. Nog eens hebben w en Δv (gevonden) tegengestelde teekens, hetgeen vreemd is, en wel eenigen twijfel doet rijzen aan de nauwkeurigheid der waarden van YOUNG. (Zie ook de laatste Noot).

Geven wij thans nog een paar voorbeelden met erkend *geassocieerde* komponenten.

4. $C_6H_6 - C_2H_5OH$. Wij hebben in dit geval:

p_k	T_k	θb_k	$T_k . id.$	τ	φ	$\sqrt{\varphi}$	λ_1	λ_2
47.9	561.6	11.72	6582	0.8720	0.6427	0.8017	1.177	1.044
63.0	516.2	8.194	4230					

waaruit volgt:

$w = {}^7/_2 \times 1,177 \times 516,2\,(0,01638 +$

$+ {}^1/_6\, 1,044 \,.\, 0,1280\, \{0,1983 - {}^1/_4\, 1,177 \,.\, 0,1280 \,.\, 1,6427\})$

$= 2126\,(0,01638 + 0,02227\,\{0,1983 - 0,0619\})$

$= 2126\,(0,01638 + 0,00304) = 2126 \times 0,01942 = \mathbf{41,3}$ Gr. kal.

Maar men vindt + 120 (YOUNG). [WINKELMANN (1872) geeft — 110 aan]. De term met Δv is hier 19°/₀ van den hoofdterm. Voor ${}^{\Delta v}/_v$ berekent men:

$${}^{\Delta v}/_v = {}^1/_{24} \times 1,117 \times 0,1280 \times 0,1364 = \mathbf{0,00086}$$

Gevonden werd 0 (door YOUNG) en + volgens GUTHRIE (1884).

In de uitdrukking $\Delta v = (\Delta v)_{norm} + {}^1/_2\,(\beta_2 - \beta_2^0)\,\Delta_2$ (vergel. (8) in § 6) schijnt Δ_2, d.w.z. de volumverandering bij overgang van 1 dubbelmolecuul C_2H_5OH tot twee enkelvoudige moleculen, dus een kleine negatieve waarde te hebben. Maar in $w = w_{norm} + Q = w_n + {}^1/_2\,(\beta_2 - \beta_2^0)\,Q_2 = w_n + {}^1/_2(\beta_2 - \beta_2^0)\left(q_2 + \frac{a_2}{(v_2)_{\beta_2^0}(v_2)_{\beta_2}}\,\Delta_2\right)$ (zie bv. $(1^a_{ass.})$ in § 6) moest dan ook Q_2 negatief zijn (q_2 niet medegerekend). In werkelijkheid schijnt echter ${}^1/_2\,(\beta_2 - \beta_2^0)\,Q_2 =$ circa + 80 Gr.kal. te bedragen, hetgeen op een vrij groote positieve waarde van Q_2 (dus ook op een positieve waarde van Δ_2) zou wijzen, maar met het oog op de afwijkende waarde van WINKELMANN is daaromtrent weinig met zekerheid te zeggen. Trouwens in al dergelijke gevallen weten wij weinig of niets aangaande de waarde van $\beta - \beta_0$.

5. $\underline{C_2H_5OH - CH_3OH}$. Hier is

p_k	T_k	θb_k	$T_k\,.\,id.$	τ	φ	$\sqrt{\varphi}$	λ_1	λ_2
63.0 78.5	516.2 513.1	8.194 6.536	4230 3354	0.8959	0.7929	0.8904	1.113	1.003

Dit geeft

$w = {}^7/_2 \times 1,113 \times 513,1\,(0,01084 +$

$+ {}^1/_6\, 1,003 \,.\, 0,1041\,\{0,1095^5 - {}^1/_4\, 1,113 \,.\, 0,1041 \,.\, 1,7929\})$

$= 1999\,(0,01084 + 0,01740\,\{0,1095^5 - 0,0519^3\})$

$= 1999\,(0,01084 + 0,00100) = 1999 \times 0,01184 = \mathbf{23,7}$ Gr. kal.

De term met Δv zou dus in dit geval ongeveer 9°/₀ van den hoofdterm bedragen. Men vindt verder:

$${}^{\Delta v}/_v = {}^1/_{24}\, 1,113 \,.\, 0,1041 \,.\, 0.0576^2 = \mathbf{0,00028}.$$

Deze getallen zou men dus ongeveer moeten vinden, wanneer de alcoholen *niet* geassocieerd waren. In werkelijkheid gevonden is echter ${}^{\Delta v}/_v = 0,00004$, hetgeen op een zekere volumcontractie bij

beide alcoholen wijst. Voor w door BOSE gevonden[1]) bij 17°,3 ongeveer 0,8. Dit is aanmerkelijk minder dan 23,7, zoodat inderdaad tengevolge der voluumcontractie warmte vrijkomt.

Is *water* een der componenten, dan zijn de waarden van Δv en w meestal veel grooter. Zoo werd bv. gevonden door BOSE[2]) (w) en YOUNG (Δv):

a) $CH_3OH—H_2O$	$w = -196$	$\Delta v/v = -0,030$
b) $C_2H_5OH—H_2O$	-114	$-0,026$
c) $C_3H_7OH—H_2O$	$+6$	$-0,030$

Om zich wederom een denkbeeld te vormen van hetgeen in werkelijkheid geschiedt, heb ik nog eens volgens (10^a) en (11) — welke formule eigenlijk alleen voor normale componenten geldt, maar toch bij benadering ter berekening van het *normale* effect ook wel bij anomale componenten kan worden toegepast — de grootheden w en Δv berekend, en wel bij

6 $\underline{C_2H_5OH—H_2O}$. Wij hebben nl.

p_k	T_k	θb_k	$T_k . id.$	τ	φ	$\sqrt{\varphi}$	λ_1	λ_2
63.0	516.2	8.194	4230	0.5382	0.4551	0.6746	1.467	0.8989
217.5	647.1	2.975	1925					

Daaruit berekent men:

$$w = {}^7/_2 \times 1,467 \times 647,1\,(0,2153 +$$
$$+ {}^1/_6\, 0,8989 \,.\, 0,4618\,\{0,3254 - {}^1/_4\, 1,467 \,.\, 0,4618 \,.\, 1,4551\})$$
$$= 3323\,(0,2153 + 0,06919\,\{0,3254 - 0,2464\})$$
$$= 3323\,(0,2153 + 0,0055) = 3323 \times 0,2208 = \mathbf{734} \text{ Gr. kal.}$$

Terwijl men voor $\Delta v/v$ zou vinden:

$$\Delta v/v = {}^1/_{24}\, 1,467 \,.\, 0,4618 \,.\, 0,0790 = \mathbf{0,00223}.$$

En zoo wordt derhalve + 734 verlaagd tot — 114, en + 0,0022 tot — 0,0026. De groote voluumcontractie (grootendeels van het water afkomstig) bepaalt zeker hoofdzakelijk het sterke vrijkomende warmte-effect.

Wij zullen het hierbij laten en alleen nog even kortelijk terug-

---

[1]) Bij 21° $0,007 \times {}^1/_2(32 + 46) = 0,3$, hetgeen herleid tot 17°,3 0,8 geeft (zie de tabellen van L. u. B.).

[2]) 50 mol. % = 64 gew. % geeft bij *a*) $-7,77 \times {}^1/_2\,(18 + 32) = -194$ (19°,7) of —196 bij 17°,3. Verder is bij 72 gew. % van *b*) $w = -3,55 \times {}^1/_2\,(18 + 46) = -114$ (17°,3). WINKELMANN vond in 1907 hetzelfde. En bij 77 gew. % van *c*) is $w = +0,50 \times {}^1/_2\,(18 + 60) = +19,5$ (21°) of +6 bij 17°,3.

komen op de vraag, waarom de waarden van $^a/_{v^2}$ in vele gevallen niet veel zullen uiteenloopen, zooals KATZ meent te hebben opgemerkt.

10. Nog iets over de waarden van $^a/_{v^2}$.

In de eerste plaats zij opgemerkt, dat in $w = \Delta P + {^a/_{v^2}} \Delta v$ natuurlijk ΔP alleen dan verwaarloosbaar is, wanneer tengevolge van groote volumcontractie bij associeerende componenten (hoofdzakelijk water) de term met $^a/_{v^2} \Delta v$ sterk overweegt. Alleen dan is natuurlijk $w/\Delta v$ bij benadering $= {^a/_{v^2}}$ te stellen.

Maar in de tweede plaats is dan nòg niet altijd $^a/_{v^2} = {^a/_{b^2}}$ binnen enge grenzen konstant. Men heeft slechts een tabel[1]) van kritische drukken na te slaan om zich hiervan te overtuigen. Bij water is $p_k = 217{,}5$ atm.; bij vele elementen (metalen b.v.) nog veel hooger. Echter zullen bij veel „gewone” stoffen (vooral organische) de kritische drukken tusschen ongeveer 30 en 60 atm. vallen, als uiterste waarden. En bij vele slechts tusschen 40 en 50 atm.

Alles het gevolg van het spel der fundamenteele *atomistische* waarden van $\sqrt{a}$ en b, waaruit zich *additief* in alle verbindingen volgens vaste regels (zie mijne reeds in I geciteerde Verhandelingen over dit onderwerp) de waarden van $\sqrt{a}$ en b voor het *molecuul* laten berekenen.

Nemen wij als voorbeeld de volgende hoofdelementen, waaruit organische stoffen zijn opgebouwd.

	H	C	N	P	O	S	F	Cl	Br	I
$10^5\, b =$	34(14)	100(75)	60(85)	140	70(50)	125	55	110	165	220
$10^2 \sqrt{a} =$	1.6	3.1	2.9	6.4	2.8	6.3	2.8	5.4	6.9	9
$10^3\, b/\sqrt{a} =$	21(9)	32(24)	21	22	25(18)	20	20	20	24	24

En waar hier de waarden van $^b/_{\sqrt{a}}$ dus niet zoo heel veel uiteenloopen, zoo zal dit natuurlijk ook niet het geval wezen bij de verbindingen welke uit deze elementen zijn opgebouwd, aangezien — zooals reeds vermeld — de waarden van b en $\sqrt{a}$ additief uit de boven neergeschreven grondwaarden kunnen worden berekend.

Alvorens te eindigen, wil ik nog even in dit verband wijzen op de grondwaarden voor $\sqrt{a}$ bij *koolstof*. Bij 4 enkelvoudige bindingen

---

[1]) Zie bv. p. 7 mijner eerste Verhandeling over de additiviteit van b en $\sqrt{a}$ in het J. d. Ch. ph. (1916) of Deze Verslagen **24**, p. 1290 e.v.

is het *C*-atoom *naar buiten* toe geheel beschaduwd, wat de aantrekkende werking betreft, door de omringende atomen of atoomgroepen. (Voorbeelden CH_4, CCl_4, C_2H_6, CH_3Cl, $CHCl_3$, etc., etc. — zie p. 22 J. d. Ch. ph.; ook $SnCl_4$, $GeCl_4$, etc.).

Bij *dubbelbindingen* daarentegen komt een *deel* van het C-atoom weer bloot, en bedraagt $10^2 \sqrt{a} = 1{,}55$, juist de helft[1]) van de normale waarde 3,1. Terwijl bij driedubbele bindingen het *geheele* C-atoom weer aantrekkend naar buiten kan ageeren, zoodat dan $10^2 \sqrt{a} = 3{,}1$ is.

Voor *ieder* C-atoom met dubbele binding is alzoo in de beschouwde verbinding de waarde van $10^2 \sqrt{a}$ 1,55 grooter dan bij overeenkomstige enkelvoudige binding. De *energie-inhoud e*, welke den term $-{}^a/_v$ bevat, zal dus een evenredige waarde *kleiner* zijn. Inderdaad geeft WIBAUT (Ch. Weekbl. N°. 24 van 17 Juni 1922, p. 259) op, dat de energiewaarde van een dubbelbinding 10 à 20 cal. geringer is dan bij een enkelvoudige binding. Dit alles vindt derhalve zijn verklaring in de door mij in 1916 gegeven theorie aangaande $\sqrt{a}$ en *b* bij alle mogelijke soorten van verbindingen, welke theorie helaas nog steeds door velen onopgemerkt is gébleven.

Tavel sur Clarens (Suisse), Sept.—Oct. 1912.

---

[1]) Zoo bv. bij alle aromatische verbindingen, bij C_2H_4 etc.; vergel. de tabel op p. 20 J. de Ch. ph.

Kolloïdchemie. — J. R. KATZ: *„Een eerste type van opzwelbaarheid met een secundaire complicatie: stoffen, die bij het opzwellen van kleur veranderen".*

(Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en J. BÖESEKEN).

I. *Inleiding.*

In het eerste deel mijner monografie „Die Gesetze der Quellung" heb ik op de noodzakelijkheid gewezen, die opzwelbare lichamen, welke secundaire complicaties van het opzwellingsproces vertoonen, te onderscheiden van de andere, meer eenvoudige lichamen, die vrij van deze compliceerende omstandigheden zijn. Ik heb toen bij zulke meer eenvoudige lichamen de wetten der ongecompliceerde opzwelbaarheid bestudeerd.

Thans ben ik begonnen het tweede deel dier monografie te bewerken, waarin deze complicaties bestudeerd worden en de storingen, die zij te weeg brengen in de wetten van het verschijnsel. Het zij mij vergund de experimenteele gegevens, die tot basis van dit tweede deel strekken zullen, hier ter plaatse te publiceeren, naarmate zij gereed komen. Thans breng ik een eerste geval: de wetten der opzwelbaarheid bij een stof, die bij de wateropneming van kleur verandert, terwijl enkel de verdunning deze kleursverandering niet verklaren kan.

Die stof is het *ferrocyaankoper*, bekend doordat PFEFFER het als half-doorlatende wand bij zijn proeven over osmotischen druk gebruikt heeft; het ferrocyaankoper laat water door, rietsuiker niet. Het onderzochte preparaat was een Cuprum ferrocyanicum Merck, gepoederd en door een fijne zeef gezeefd. In drogen toestand (bijv. na maanden lang verblijf in een vacuumexicator boven sterk zwavelzuur) is het een *violetzwart* poeder; tijdens het drogen vertoont de poedermassa, wanneer niet doorgeschud, talrijke „scheuren" en „barsten", als gevolg van de inkrimping der korreltjes bij het waterverlies. Laat men nu deze violetzwarte stof waterdamp opnemen, dan vertoont zij in luchtdrogen toestand een *bruinviolette* kleur; na staan in verzadigden waterdamp een *lichtbruine kleur*, waarbij de stof omstreeks 60 gewichtsprocenten water opgenomen heeft. Deze kleurverandering van bijna zwart tot licht bruin is veel te sterk in intensiteit, om door opneming van slechts 60 % water verklaard te kunnen worden, wanneer zij enkel op de verdunning over een

grooter volume bemstte. Bovendien is de krasse verandering in de nuance der kleur een verschijnsel, dat niet enkel door een verdunning der kleurende substantie verklaard kan worden, maar een bijzondere oorzaak moet bezitten. Deze kleurverandering is reversiebel: droogt men de lichtbruin geworden stof, dan wordt zij weer violetzwart. Ik leg op de *reversibiliteit* der kleurverandering den nadruk, daar dit feit voor de verklaring van het verschijnsel gewichtig zijn kan.

II. *Proeven.*

Bij de bovengenoemde stof heb ik de waterdampspanning en de imbibitie-warmte als functie van het watergehalte *i* bepaald (gew. deelen water op één gew. deel droge stof). De gebruikte experimenteele methodes zijn geheel dezelfde als die, welke ik in mijn monografie voor ongecompliceerd opzwelbare lichamen beschreven heb[1]): ik mag hier volstaan daarnaar te verwijzen. Als imbibitie-warmte *W* neem ik weer de warmte in cal., ontwikkeld wanneer één gram droge stof *i* gram water opneemt; de waterdampspanning *h* is uitgedrukt als fractie van de maximumspanning van zuiver water bij dezelfde temperatuur. De evenwichten waren niet gelijk, wanneer de stof tevoren gedroogd en dan boven een zwavelzuur-watermengsel van een zekere dampspanning geplaatst was, als wanneer ze tevoren door staan boven water veel vochtigheid opgenomen had; het verschijnsel is met *hysterese* gecompliceerd. Om deze secundaire complicatie zoo goed mogelijk onschadelijk te maken, heb ik wederom het evenwicht van twee kanten bepaald. De eene helft der monsters werd door 20—30 dagen drogen boven sterk zwavelzuur in vacuo voorbehandeld; de andere helft had even lang in een exsiccator boven water gestaan. De instelling van het evenwicht boven zwavelzuur-watermengsels van bekende dampspanning duurde 45 à 60 dagen; daarna werd de gewichtsverandering onbeteekenend. De werkelijke evenwichtstoestand („lijn der natuurlijke toestanden" van het met hysterese bezwaarde evenwicht) werd benaderd door het verschil te halveeren. Als *droge stof* werd een ferrocyaankoper beschouwd, dat 12 maanden lang in vacuo boven zwavelzuur gedroogd was. Het imbititie-maximum werd bepaald door de met water verzadigde stof tusschen ongeglazuurde porceleinen platen af te persen en dan het watergehalte te bepalen. In de tabel voor de waterdampspanning heb ik de beide valsche evenwichten, het echte evenwicht (dik gedrukt) en de grootte van het hysterese-effect (verschil tusschen het benaderde echte en het valsche evenwicht opgenomen).

[1]) Gesetze der Quellung, p. 52—56 en p. 62—63.

Zoo vond ik:

h	*i* na drogen	*i* na bevocht.	*i* bij echt evenw.	grootte der hysterese
0.—	0.—	0.—	**0.—**	0.—
0.010	0.031	0.056	**0.044**	0.013
0.083	0.316	0.349	**0.333**	0.017
0.278	0.340	0.374	**0.357**	0 017
0.517	0.371	0.404	**0.388**	0.017
0.721	0.394	0.422	**0.408**	0.014
0.788	0.416	0.481	**0.449**	0.033
0.853	0.446	0.519	**0.483**	0.037
0.914	0.491	0.546	**0.519**	0.028
0.962	0.536	0.561	**0.549**	0.013
1.000			**0.588**	

W	*i*
0.—	0.—
7.7	0.030
20.3	0.078
44.1	0.205
50.5	0.226
63.4	0.304
71.6	0.361
74.9	0.397
76.1	0.450
76.5	0.512
76.9	0.588

In de onderstaande figuren 1—3 heb ik bovenstaande resultaten in curven weergegeven. Fig. 1 geeft de afhankelijkheid bij echte evenwichten van dampspanning en imbititie-graad, fig. 2 die bij valsche evenwichten; fig. 3 toont de afhankelijkheid der imbitie-warmte van het watergehalte.

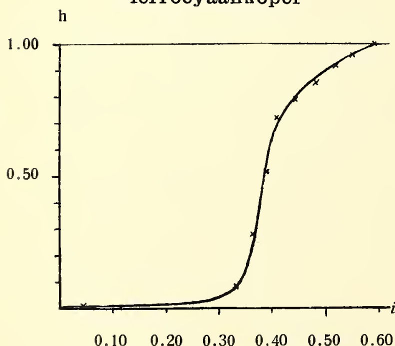


Fig. 1.

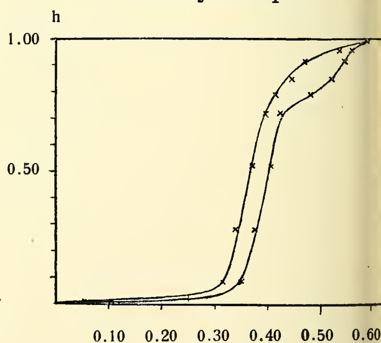
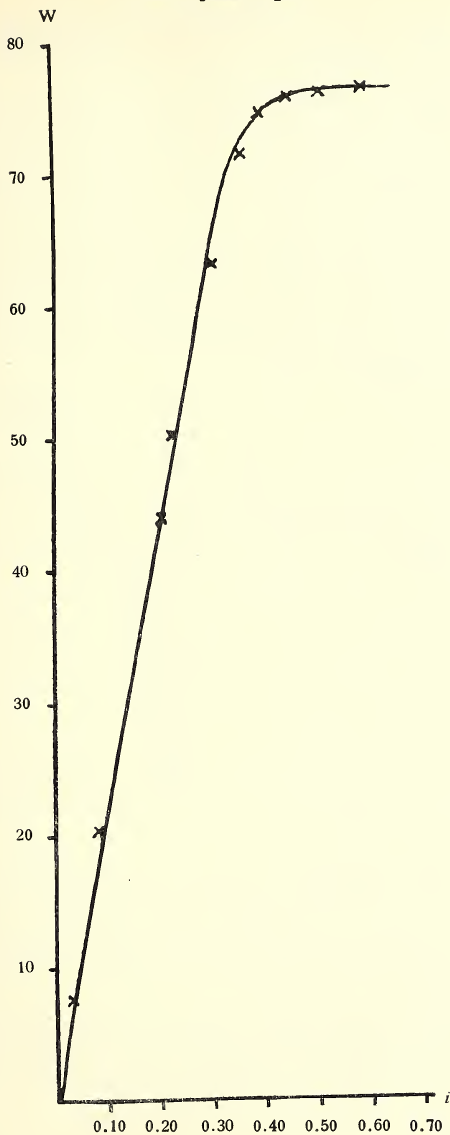


Fig. 2.

ferrocyaankoper



Deze figuren leeren, dat *de wetten der opzwelbaarheid bij het ferrocyaankoper belangrijk verschillen van die van alle tot nu toe onderzochte opzwelbare stoffen zonder complicaties.*

Opvallend is in de dampspanningscurven de groote lengte van het bijna horizontale beginstuk; terwijl dit bij opzwelbare lichamen zonder complicaties bij $i = 0.05$ ten einde is, strekt het zich bij ferrocyaankoper tot $i = 0.30$ uit, terwijl de verdere curven ongeveer even snel stijgen [1]). Hiermee komt de vorm der lijn voor de imbibitiewarmte overeen. Deze is wel een hyperbool maar geen rechthoekige (zooals bij de niet-gecompliceerde lichamen): de asymptoten vormen hier een *stompen* hoek; hiermee hangt samen, dat de curve in het begin veel meer rechtlijnig aanstijgt. Ter vergelijking reproduceer ik hier onder de curven voor caseïne, die typisch voor de niet-gecompliceerde opzwelbaarheid zijn.

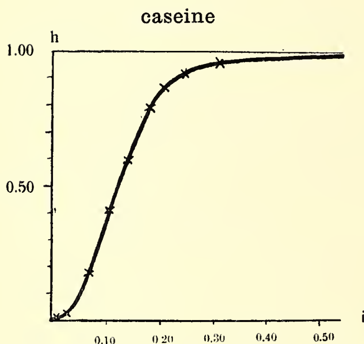


Fig. 4.

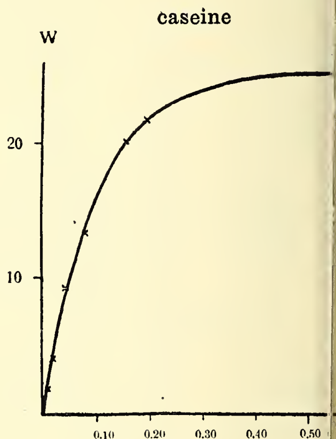


Fig. 5.

Waterdampspanningslijnen van den vorm zooals bij ferrocyaankoper zijn tot nu toe enkel waargenomen bij kristallijne stoffen, die mengkristallen met water vormen; en ik ben toen tot de conclusie gekomen, dat de groote lengte van het horizontale beginstuk der curve waarschijnlijk verklaard moet worden, door de vorming van

[1]) Ook is op te merken, dat bij ferrocyaankoper de dampspanningslijn de horizontale lijn ($h = 1.00$) onder een vrij grooten hoek snijdt en niet een vlak, bijna asymptotisch einde heeft. Bij de onzekerheid in de bepaling van het imbibitiemaximum wil ik daar echter niet te veel gewicht op leggen.

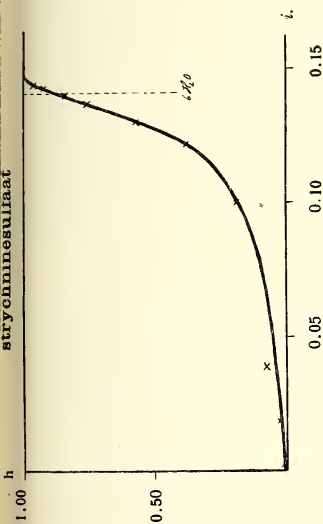


Fig 6.

ceriumoxalaat

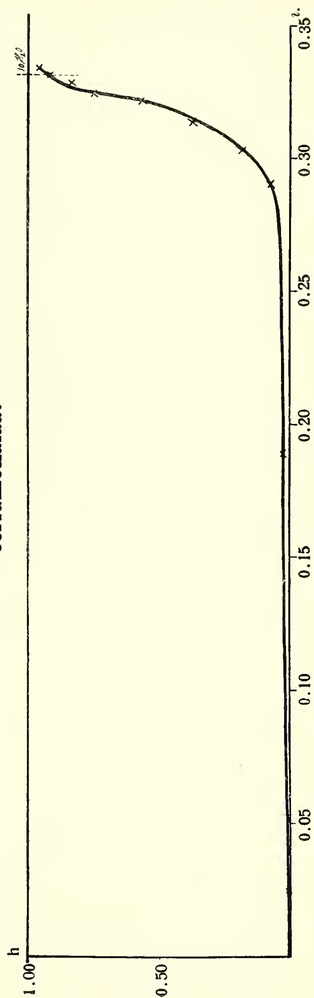


Fig. 7.

chemische verbindingen, van hydraten [1]. Zulke hydraten zijn bij kristallen, die water niet in vaste oplossing opnemen, iets zoo gewoons, dat het niet verwonderlijk is, dat zij ook hier voorkomen. De hydraatmoleculen ontmengen zich niet, alles blijft hier één homogene phase. Hoe langer naar verhouding het horizontale stuk, des te moeilijker dissocieerbaar de verbinding. Ik reproduceer hier de curves der waterdampspanning van strychninesulfaat (fig. 6) en van ceriumoxalaat (fig. 7), die LÖWENSTEIN [2]) bepaald heeft.

III. *Warmte-ontwikkeling en afneming der vrije energie.*

Ten slotte wil ik nog opmerken, dat zeer waarschijnlijk bij het ferrocyaankoper, evenals bij de niet-gecompliceerd opzwelbare lichamen [3]) de warmte-ontwikkeling en de afneming der vrije energie bij het opzwellen aan elkaar gelijk zijn (c.f. de wet der „ideale geconcentreerde oplossingen" van NERNST [4]), omdat voor het tot stand komen van het opzwellen de attractie veel gewichtiger zijn moet dan de diffusiedrang, hier om dezelfde redenen als bij niet-gecompliceerde opzwelbaarheid. De afneming der vrije energie als men van den imbibitiegraad 1 in den toestand 2 overgaat, is $RTln^{h_1}$ terwijl de warmteontwikkeling hierbij $\left(\frac{dW}{di}\right)_1 - \left(\frac{dW}{di}\right)_2$ is. Deze formule verklaart ons nu inderdaad ook hier den vorm der dampspanningslijn uit den vorm der lijn voor de imbibitie-warmte. Het lange horizontale beginstuk der waterdampspanningslijn van ferrocyaankoper komt overeen met het bijna rechtlijnige aanstijgen van de lijn der imbibitie-warmte in haar beginstuk, hetwelk maakt, dat tot omstreeks $i = 0.30$ de grootheid $-\frac{dW}{di}$ zeer groot blijft (200 à 300 cal.); voorbij $i = 0.30$ neemt zij snel af. Vergelijkt men hiermee de lijn der waterdamp-spanningen, dan ziet men, dat juist bij omstreeks $i = 0.30$ het horizontale stuk eindigt.

Dat dit stuk zooveel langer is dan bij niet gecompliceerde opzwelbaarheid, vindt dan zijn oorzaak in het niet rechthoekig zijn der hyperbool, volgens welke W van i afhangt. Bij normale stoffen als caseine neemt $-\frac{dW}{di}$ zeer snel af, als i toeneemt, zoodat het vlakke beginstuk van de lijn der waterdampspanning slechts kort is.

[1]) Gesetze der Quellung, p. 139.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63** (1909).

[3]) Gesetze der Quellung, p. 111—112.

[4]) NERNST, WIEDEMANN's Ann. **53**, p. 57 (1894) en Lehrbuch der physikalischen Chemie onder „Ideale geconcentreerde oplossingen".

IV. *Hoe kan men de kleurverandering verklaren?*

Twee mogelijkheden openen zich hier. Of men kan denken aan een werking als die, welke gepoederde stoffen kleurloos doet schijnen b.v. blauw kopersulfaathydraat heeft als poeder witte kleur met lichtblauwe tint. De luchtlaagjes tusschen de kopersulfaatpartiekeltjes veroorzaken door reflectie de vermindering der kleurintensiteit, Men zou kunnen denken aan een analoge werking der reflectie, als talrijke dunne waterlaagjes de kleinste deeltjes van het ferrocyaankoper scheiden gaan. Of die kleinste deeltjes micellen of de molekulen zelve zijn, laat ik dan in het midden; alleen moeten het holten zijn, die in gedroogden toestand niet bestaan, daar lucht met haar veel geringeren brekingsindex dan water het verschijnsel dan veel sterker moest geven, de stof dus in drogen toestand lichter gekleurd zou wezen dan in vochtigen. Maar waarom treden dan bij deze stof ook kurven van anderen vorm op dan bij niet-gecompliceerde opzwelbaarheid? Dit wijst er toch op, dat er bij het opzwellen van ferrocyaankoper *iets anders gebeurt* dan bij de gewone stoffen. Het is mij niet gelukt, de hypothese zóó uit te werken, dat deze feiten een ongedwongen verklaring vinden.

Daarentegen laat alles zich eenvoudig verklaren op grond der tweede hypothese: dat het water met het ferrocyaankoper een *moeilijk dissocieerbare* chemische verbinding (hydraat) vormt, die met het niet verbonden ferrocyaankoper één homogene phase blijft vormen; en dat deze verbinding een andere kleur heeft dan de watervrije stof. De WERNER'sche theorieën kunnen ons dan wellicht den aard dezer verbinding doen vermoeden. In waterige oplossingen en bij kristallijne hydraten, hebben hydraten van koperverbindingen herhaaldelijk andere kleur dan de watervrije stof. *De bijzondere vorm der curven vindt zijn ongedwongen verklaring, als men aanneemt, dat het hydraat moeilijk dissocieerbaar is en vrij veel water bevat* [1]).

Al zou ik bij een zoo gecompliceerd vraagstuk als dit geen definitieve keuze tusschen de beide hypothesen willen doen, en ook de mogelijkheid van een derde nog willen openlaten [2]), de waarschijnlijkheid lijkt mij toch het grootst, dat wij bij het ferrocyaankoper met een geval te doen hebben, waar de opzwelbaarheid door de vorming van een moeilijk dissocieerbaar hydraat gecompliceerd wordt.

---

[1]) Ongeveer even veel als het ceriumoxalaat (men vergelijke fig. 1 en fig. 7).

[2]) Bv. een verandering in den dispersiteitsgraad, zooals bij oplossingen van kolloidaal goud optreden, die bij concentratie van rood tot blauw worden; merken wij op, dat bij ferrocyaankoper de kleurverandering reversiebel is. Ook zie ik niet in, hoe deze hypothese den afwijkenden vorm der curven verklaren kan.

Anatomie. — C. U. ARIËNS KAPPERS: *„De ontogenetische ontwikkeling van het Corpus Striatum der vogels en een vergelijking met de verhoudingen bij de zoogdieren en den mensch"*

In de laatste jaren is het corpus striatum dikwijls het onderwerp van studies geweest voor anatomen zoowel als pathologen. Het laatste vooral na de voortreffelijke onderzoekingen van K. WILSON.

De verschillen echter, die de met den naam striatum bestempelde deelen der voorhersenen vertoonen bij de verschillende vertebraten zijn zeer groot.

Alhoewel ik hier voornamelijk het corpus striatum der vogels en zoogdieren zal behandelen, wil ik mijn uiteenzetting toch laten voorafgaan door enkele algemeene opmerkingen over intraventricuaire wandverdikkingen, die dien naam dragen bij de visschen, omdat daar reeds blijkt dat niet slechts de basis der voorhersenen daaraan deel kan nemen, maar ook de mantel, zooals bij de vogels en zoogdieren wordt teruggevonden.

Bij de cyclostomen en selachiers is het type van voorhersenbouw hetzelfde als bij de amnioten, inclusief den mensch, d. w. z. men vindt er mantelvormig naar binnen omgestulpte hemispheren, met aan alle zijden door nerveuse substantie omsloten ventrikels.

Bij de beenvisschen en ganoïden daarentegen schijnen slechts de basale gedeelten der voorhersenen van nerveusen aard en het dak gevormd door een chorioïd membraan. Dit is echter slechts schijn.

De ontwikkeling van het mantelgedeelte der voorhersenen dezer dieren geschiedt namelijk op een bijzondere wijze.



Fig. 1. Dwarsdoorsnede door de voorhersenen van een Lepidosteus v. 5 c.M. *N.b.* = nucl. basalis of peduncularis anterior

In fig. 1, een dwarsdoorsnede door de voorhersenen van een Lepidosteus-larve van 5 c.M. lengte, heb ik door lijnen aangeduid de scheiding, die men zou kunnen maken tusschen het ventrolaterale (striatale) deel en dorso-laterale deel van den voorhersenwand, een scheiding die aan den buitenkant is aangeduid door een in dit stadium nog zeer ondiepe groeve, de fissura endorrhinalis externa.

Het onderste gedeelte (waaruit zich ook een septaal gedeelte kan ontwikkelen door medialen groei), is in deze doorsnede gekarakteri-

seerd door een ronde grootcellige kern, aan den buitenkant gelegen, welke zich uitstrekt tot aan het ventrale deel der tusschenhersenen: den nucleus basalis of peduncularis anterior. Het bovenste deel toont een meer diffuse celmassa.

Onderzoekt men een stadium van 10 c.M. (fig. 2) dan vindt men dat voornamelijk het bovenste deel toegenomen is in omvang. Dit gedeelte, dat zich ontwikkelt uit het dorso-laterale stuk, waaruit zich bij de andere vertebraten de mantel vormt, neemt bijzonder toe aan dikte. Om te toonen dat het tot het mantelgebied behoort heb ik een coupe genomen op een frontaler niveau dan de vorige, waaruit blijkt, dat dit gebied boven den lobus olfactorius ligt. Ver achterwaarts is dit gedeelte nog dun bij deze larve van 10 c.M, maar bij een volwassen dier vertoont het achterste deel der voorhersenen ook een aanzienlijke intraventriculaire verdikking van den mantel. Ook hier dus, in plaats van een oppervlakte-uitbreiding



Fig. 2. Dwarscoupe door de voorhersenen (frontaal) van een Lepidosteus van 10 c.M.
p = pallium.

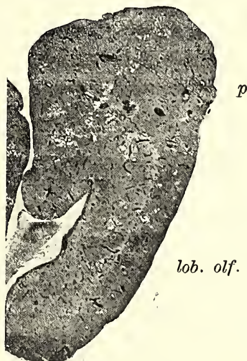


Fig. 3. Dwarscoupe door de voorhersenen van een volwassen Lepidosteus (frontaal), gehalveerd. Men lette op de verdikking van het pallium (p).

een verdikking van het dorso-laterale deel (p.) waardoor niet slechts de ventrikel wordt verengd doch tevens een uitpuiling naar buiten ontstaat, die het eigenaardige geëxverteerde character dezer hersenen veroorzaakt.

Deze intraventriculaire woekering van den palliumaanleg geeft in het

midden dezer hersenen aanleiding tot de vorming van een bijzonder sterke verdikking, die zich over het striatum sensu strictiori heen legt en daarom door EDINGER met den naam van *epistriatum* werd bestempeld.

Terwijl EDINGER meende dat dit epistriatum uit het striatum zelf zich ontwikkelt, heb ik er in verschillende mededeelingen op gewezen, dat het epistriatum der visschen ontstaat uit den pallialen (dorso-lateralen) aanleg van den hersenwand en vikarieerend optreedt voor een mantelvormige uitbreiding van dit gedeelte.

Zooals ik reeds zeide ontwikkelt zich uit het mediale deel van den ventrolateralen aanleg later ook nog het septum dat door zijn medialen groei de ventrikelruimte dan nog meer verengt (vergelijk hiervoor voorn. de werken van SHELDON[1]), VAN DER HORST[2]) en N. HOLMGREN[3]).

Dat inderdaad het epistriatum der beenvisschen vikarieert voor een mantelvormige uitbreiding van het dorso-laterale deel, heb ik ook kunnen bewijzen door een vergelijking der vezelsystemen, welke hier eindigen met de vezelsystemen in den mantel der Selachiers en Cyclostomen, waarop ik hier verder niet zal ingaan (zie Anat. Anz. en Folia Neurobiologica, 1908).

Slechts wil ik erop wijzen dat het *epistriatum* der visschen (naast weinige andere verbindingen) in hoofdzaak een primair olfactorische functie heeft, in dien zin, dat het vezelen van den tr. olfactorius ontvangt, dus fibrae bulbo-epistriaticae. Het is in dien zin een *primair epistriatum*.

Een dergelijk primair epistriatum ontwikkelt zich ook bij de Amphibieën, doch is daar veel kleiner, omdat de overgroote meerderheid der tract. olfactoriusvezelen daar in den grooten mantelwand eindigt. Slechts de vezelen van den bulbus olfactorius accessorius begeven zich daar naar dit epistriatum, dat zich (in tegenstelling met het striatum sensu strictori dezer dieren) een eind frontaal van het foramen van Monro vormt en ook niet uit de basis der hersenen voortkomt, maar uit den zijwand.

Dit *primaire epistriatum* der amphibieën wordt nu in den loop der phylogenese gesuperponeerd door een veel grooter *secundair epistriatum*, dat niet vezelen uit den bulbus olfactorius ontvangt, maar uit den cortex lobi olfactoris anterioris (palaeocortex of cortex prae-piriformis) dus secundaire reuk-vezelen (fibrae cortico-epistriaticae).

Ondanks zijn grooten intraventriculairen groei (hypopalliale uitbreiding, zooals ELLIOT SMITH het terecht noemt), waarbij het ver naar

---

1) The olfactory tracts in Teleosts Journ. of Comp. Neurol. Vol. 22, 1912.

2) The forebrain of the Symbranchidae; Proc. Kon. Ak. v. W. Amsterdam, 1920.

3) Das Vorderhirn der Knochenfische, Acta Zoologica, Bnd. 1.

achteren reikt (waar het samenhangt met den cortex piriformis en de hippocampusschors) behoudt dit secundaire epistriatum der reptiliën een contact met den hemispheren-zijwand vóór het foramen Monroi waar zich de aanleg van het primaire epistriatum bevond (den nucl. tr. olfactorius lateralis van CROSBY, die slechts fibrae bulbo-epistriaticae opneemt).

Het grootste deel van het reptiliën-epistriatum is echter een secundair epistriatum en ontvangt evenals de secundaire reuk-schors (*archi-cortex*) vezelen uit den cortex olfactorius (palaeo-cortex mihi). Het kan daarom gevoegelijk genoemd worden *archistriatum*.

Men zou zich kunnen afvragen hoe het mogelijk is dat deze celmassa binnenwaarts groeit, indien haar vorming, zooals ELLIOT SMITH terecht aangaf, berust op neurobiotactische gronden. De reukprikkels toch die zij ontvangt komen immers grootendeels van de periphere schors.

Deze sterke intraventriculaire groei echter wordt ons begrijpelijk op neurobiotactischen grond door het feit dat de beiderzijdsche archistriata door een sterke commissuur verbonden zijn en ook prikkels uit de mediale hersenbasis ontvangen.

Terwijl dit archistriatum nog het grootste gedeelte uitmaakt van de intraventriculaire celmassa der Cheloniers (en — naar het mij toeschijnt uit de figuur van ELLIOT SMITH [1]) — ook bij Hatteria) komt een geheel andere striataire massa sterker tot ontwikkeling bij de Lacertilia, Slangen en Crocodillen.

Deze striataire massa vormt zich daar waar het frontale pallium overgaat in de basis der hersenen en heeft twee oorsprongsgebieden, n.l. de frontale hersenbasis zelf en den fronto-lateralen mantelwand: *neostriatum*. Bovendien vergroot zich aanzienlijk het palaeo-striatum primitivum (dat als basaalkern bij de Amnioten zich vertoont) tot een *palaeostriatum augmentatum of mesostriatum*.

Deze verdere striatumuitbreiding, die dus gedeeltelijk een verdere ontwikkeling van het *palaeostriatum* (mesostriatum), gedeeltelijk een werkelijk *neo-striatum* is, heeft geheel andere verbindingen dan het archi-striatum. Zij heeft niets te doen met den reuk, maar heeft verbindingen met de zoog. pedunculaire kernen van den hypothalamus dezer dieren en met den nucleus anterior en nucleus medialis van den thalamus. Zij krijgen dus hunne prikkels van achteren, mediaal, hetgeen ook neurobiotactisch hun intraventriculairen groei verklaart (ELL. SMITH, DART [2])).

Zooals ik reeds zeide is deze nieuwe aanwinst niet homogeen. Bij de hagedissen (Varanus) kan men daarin gemakkelijk onder-

---

1) A preliminary note upon the morphology of the corpus striatum. Journ. of Anat. Vol. 53, 1919.

2) Journal of Anatomy. Vol. 55, Oct. 1920.

scheiden een eenvoudige vergrooting van het *palaeostriatum*, zich vormende uit het palaeostriatum zelve en het onmiddellijk daarom gelegen celgebied, nabij den lobus parolfactorius. Dit gedeelte correspondeert met het *mesostriatum* der vogels.

Daarvan gescheiden door vaten (Cf. ELL. SMITH) ontwikkelen zich striatumdeelen (vooral bij de crocodillien) uit den onmiddellijk *achter* en *boven* den lobus olfactorius anterior zich bevindenden hersenwand, waarvan dus het boven den ventriculus olfactorius ontstaande gedeelte een palliale herkomst heeft (*hypopallium* : ELL. SMITH l.c.).

Dit *neostriatum*, dat bij de vogels in het hyperstriatum ligt, is reeds bij de lacertiliers duidelijk aangeduid en de crocodillen (ik onderzocht Alligator Sklerops en Crocodillus porosus) sterk ontwikkeld, gelijk ook blijkt uit de goede beschrijving, die Miss CROSBY gaf van Alligator missisippensis, welker resultaten, voor zoover zij betrekking hebben op de voorhersenen, ik in het algemeen kan bevestigen [1]).

Wat nu de juiste ontwikkeling dezer striatumdeelen betreft, kan ik hiervan de meest volledige beschrijving geven aan de hand van vogelembryonen, in de eerste plaats omdat deze bij de vogels hun grootsten omvang bereiken, maar ook embryonen van alle stadia der ontwikkeling van vogels veel gemakkelijker te krijgen zijn dan van Reptiliën.

Wat de indeeling dezer voorhersenen betreft, hebben bijna alle schrijvers — en terecht — de nomenclatuur gevolgd, die het eerst door EDINGER (1896) is gegeven voor de vogels.

Men spreekt van een pallium, een hyperstriatum, een ecto-striatum, meso-striatum, epistriatum en basaalkern. Van deze deelen, voor zoover zij tot het striatum gerekend worden, is het *hyperstriatum* het grootste. Het ligt dorsaal en lateraal (waar het overgaat in den mantel) en wordt door een merg lamel, de lamina medullaris hyperstriati in twee deelen gescheiden; het bovenste deel zal ik *hyperstriatum superius* [2]) noemen, het onderste *hyperstriatum inferius* [3]).

Het hyperstriatum strekt zich uit van de voorpool der hersenen (waar het tot aan de basis reikt) tot aan de achterpool, waar het

---

[1]) Wat de tusschenhersenen betreft — waarover zij overigens zeer kort is — kan ik dit niet zoo onverdeeld zeggen. Zoo heeft bv. de kern, die zij pulvinar noemt niets te maken met de gelijknamige kern der zoogdieren, maar veeleer met den nu. praetectalis der vogels (Journ. of Comp. Neur. Vol. 27).

[2]) Het *hyperstriatum superius* werd door SCHROEDER onderscheiden als pars frontodorsalis hyperstriati. Het vormt de velden *A*, *C* en *D* van ROSE.

[3]) Het hyperstriatum inferius correspondeert met de velden G_1, G_2 en G_3 van ROSE. Het is het striatum parietale van KALISHER.

door een smallen ventrikel van den mantelwand gescheiden is. Het bedekt de rest van het striatum geheel.

In zijn lateraal gedeelte vertoont het hyperstriatum inferius een bijzonder areaal, gekenmerkt door groote cellen en zeer vele vezels, het *ectostriatum*, dat evenals de rest van dit hyperstriatum gescheiden is van het mesostriatum door de lamina medullaris dorsalis, die ik liever *lamina medullaris externa* zal noemen, daar zij het *mesostriatum* niet slechts aan de dorsale, maar ook aan de laterale zijde omsluit. Deze lamel is zeer rijk aan daar over korteren of langeren afstand doorheen trekkende bloedvaten, zooals reeds HUNTER opmerkte bij de Kiwi. Het mesostriatum (palaestriatum *augmentatum*) kan aan de ventriculaire zijde gescheiden zijn van het hyperstriatum door een ondiepe groeve, die ik *fiss. neo-palaeostriatica* zal noemen.

Naar achteren wordt het mesostriatum dunner en strekt zich met een staart achterwaarts uit over een uitbochting van den ventrikel (zie fig. 11 en 12: *substantia palaeostriatica caudata*).

In groote vogels — zooals de pelikaan — kan men het mesostriatum en hyperstriatum door stomp geweld (zonder snijden) geheel van elkaar scheiden, uitgaande van den lateralen ventrikel. Dit is waarschijnlijk een gevolg van de genoemde merglamel en de vele daarin voorkomende vaten.

In het midden van het mesostriatum, naar de basis toe vindt men de grootcellige basaalkern, gescheiden van de rest van het mesostriatum door een tweede merglamel, de lamina medullaris ventralis der schrijvers, die ik *lamina medullaris interna* zal noemen.

Een bijzonder gedeelte van het striatum — door zijne reukverbindingen een meer aparte plaats innemend — is het (secundaire) epistriatum, of *archistriatum*, dat door de vele associatieve verbindingen, die het bij de vogels heeft, veel grooter is dan men zou verwachten bij zulke mikrosmatische dieren. Het is dan ook niet door merglamellen gescheiden van zijn omgeving. Zijn grijze stof vertoont zich mediaal het eerst in den ventriculairen hoek onder den staart van het palaeostriatum (zie fig. 12). Het gaat lateraalwaarts over in den mantelwand van den lobus piriformis. Het ontstaat, zooals ook bij de reptiliën, uit een verdikking van den mantelwand (in zooverre lijkt het op het hyperstriatum). Ik zal over het archistriatum (dat ik elders uitvoerig behandeld heb) hier verder niet spreken.

Ik heb mij nu voorgenomen hier iets mede te deelen over de ontogenetische ontwikkeling dezer deelen bij de vogels, een onderwerp dat nog niet of zeer onvoldoende is bestudeerd, en zal daarna eenige vergelijkingen maken met de verhoudingen bij de zoogdieren, speciaal den mensch. Ik heb daarvoor gebruik gemaakt van kip-embryonen (haematoxyline en zilverseriën van den 4, 5, 5½, 6, 7, 9 en 11den dag) en van een struisvogel-embryo, enkele dagen voor de geboorte.

In een kip-embryo van den 5den dag vindt men op een dwarsdoorsnede ter hoogte van het foramen Monroi (fig. 4) behalve de

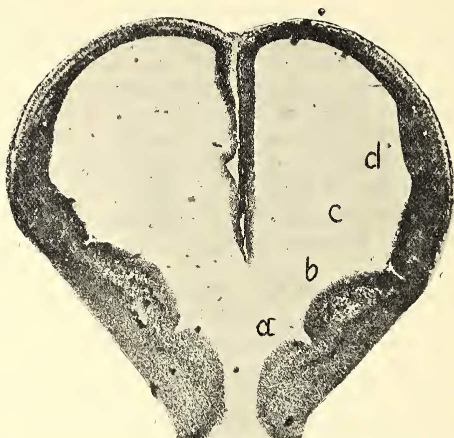


Fig. 4. Dwarsdoorsnede door de voorhersenen van een kipembryo van den 5den dag op het niveau v. h. foramen Monroi.
b = palaeostriatum, *c* = aanleg v. h. hyperstriatum inferius, *d* = aanleg v. h. hyperstriatum superius; (voor *a*, zie tekst).

eminentia ventralis (*a*), die eenige coupes verder in het septum overgaat, den aanleg van het palaostriatum (met basaalkern) *b*, en van de beide deelen van het hyperstriatum *c* en *d*.

De basaalkern (palaeostriatum primitivum) wordt in *b* aangegeven door het lichtere centrum, waar de cellen meer ontwikkeld zijn dan die van het omgevende mesostriatum. Achterwaarts gaat het mesostriatum over in den zijwand van den recessus praeopticus. Frontaal van het foramen Monroi houdt het spoedig op. (fig. 5).

Van *b* gescheiden door de *fiss. neo-palaeostriatica* vindt men twee geringe verdikkingen, door een ondiepe groeve van elkaar gescheiden. De onderste (*c*) is de aanleg van het hyperstriatum inferius. Deze wordt caudaalwaarts grooter en zijn cellen gaan dan over op het mesostriatum, zoodat de groeve, die het scheidt van het mesostriatum achterwaarts verdwijnt.

Naar voren daarentegen wordt het hyperstriatum inferius spoedig kleiner en buigt zich frontaal van *b* naar den ventralen zijwand. Het hyperstriatum superius (*d*) blijft verder naar voren zwak aangeduid.

In een sagittale coupe van een kip van 5½ dag ziet men den aanleg van het palaeostriatum met het hieruit ontstaande *mesostriatum* donkerder, alsook diens overgang in den zijwand van den recessus praeopticus.

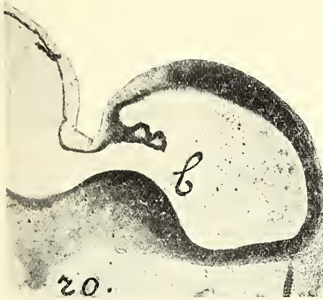


Fig. 5. Sagittaal-doorsnede door de voorhersenen van kipembryo van 5½ dag. *b* = aanleg van het palaeostriatum. *r o.* = voorzijwand van den recessus praeopticus. Daarboven het velum transversum.

Indien men nu ditzelfde embryo of beter nog een embryo van 6 dagen op sagittale coupes verder onderzoekt, kan men het volgende (fig. 6, 7 en 8) constateeren:

Op een doorsnede, iets meer lateraal dan fig. 5 van het vorige embryo, ziet men dat het palaeostriatum *b*, (welks basaalgebied weer lichter is van tint) een vergrooting ondergaan heeft naar voren, boven het tuberculum parolfactorium (t. p.), waar het reikt tot aan de driehoekige fiss. neo-palaeostriatica.

Bovendien echter vertoont het op dit niveau een bedekking met

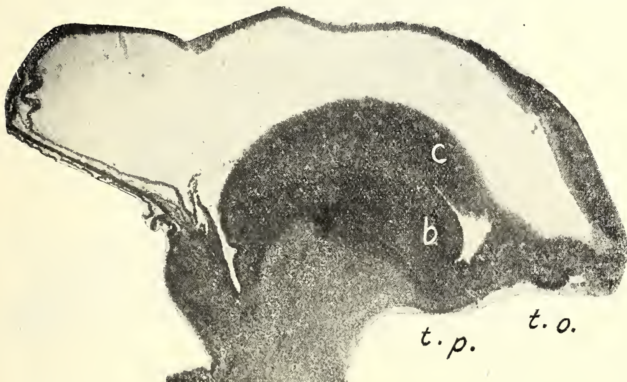


Fig. 6. Sagittaal-doorsnede door de voorhersenen van een kipembryo van 6 dagen (lateraal van fig. 5).
t. p. = tuberculum parolfactorium, *t. o.* = tuberc. olfact.
b = palaeo(meso-)striatum. *c* = hyperstriatum inferius.

een cellaag *c*, die niet in de sneevlakte viel der vorige figuur (ofschoon reeds aanwezig in dat embryo) en welke cellaag vóór de genoemde driehoekige fissuur verband heeft met de basis der hersenen op de hoogte van het tuberculum olfactorium (t. o.).

Deze cellaag is het *hyperstriatum inferius*, welks cellen over die van het mesostriatum liggen, zooals ik dit reeds vermeldde voor het embryo van 5 dagen. Meer lateraal gaat dit over in den mantel.

Nog iets meer lateraal (fig. 7) komt ook het hyperstriatum superius



Fig. 7. Sagittaal-snede door de voorhersenen van een kipembryo van 6 dagen.
b = mesostriatum (= palaeostriatum augmentatum).
d = hyperstriatum superius.
c = hyperstriatum inferius.

(*d*) te voorschijn en is het duidelijk dat deze laag geheel ontstaat uit het pallium boven den toegang tot den ventriculus olfactorius (reeds in fig. 6 vertoont het pallium een verdikking op deze plaats).

Ten slotte toont de laatste coupe, die ik weergeef van deze serie (fig. 8) duidelijk het mesostriatum (*b*) met de daarin en daar doorgaande vezelen en de beide deelen van het hyperstriatum. Ook is hier het contact van het hyperstriatum inferius met de basis en dat van het hyperstriatum superius met den mantel zeer duidelijk.

Bij het kipembryo van den 11den dag (fig. 9—13) vindt men nu een verdere ontwikkeling van het hyperstriatum, dat hier het meso-

striatum in dikte gaat overtreffen, doch vooral ook zich veel verder mediaalwaarts in den ventrikel uitbreidt dan in het vorige stadium.

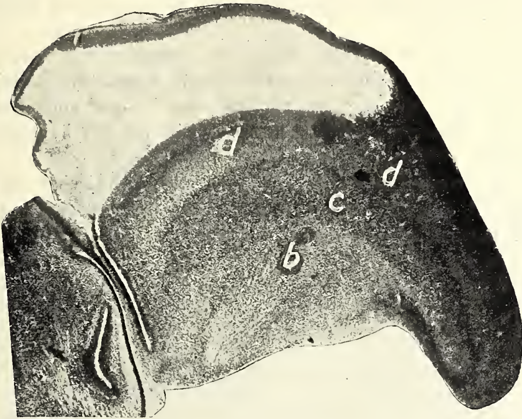


Fig. 8. Sagittaaldoorsnede door de voorhersenen van een kipembryo van 6 dagen (lateraal v. fig. 7). Het mesostriatum (= palaeostr. augm.): *b* en het hyperstriatum inferius *c* en superius *d*.

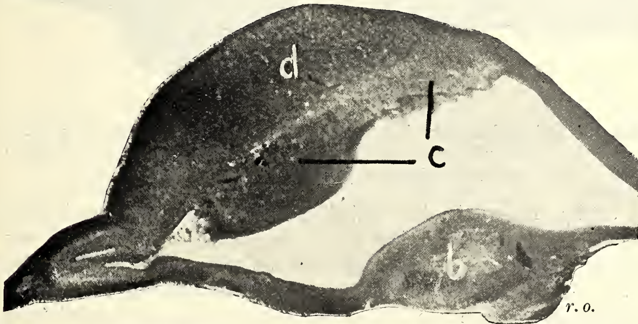


Fig. 9. Sagittaal doorsnede (vrij mediaal getroffen) door de voorhersenen van een kipembryo van 11 dagen.

r. o. = verbinding met den recessus praeopticus.
b = achterste stuk van het mesostriatum (palaeostriatum).
c = hyperstriatum inferius
d = hyperstriatum superius.

Dit laatste blijkt ten duidelijkste uit fig. 9, welker niveau ongeveer correspondeert met dat van fig. 6, zelfs meer mediaal is. Het hyperstriatum is hier nu reeds zoo sterk in den ventrikel ingegroeid dat het op deze snede reeds aangetroffen wordt, wat in fig. 6 nog niet het geval was.

Het aangesneden gedeelte vertoont een indeeling door een dunne lamina medullaris hyperstriati, welke het hyperstriatum superius (*d*) (dat over zijn geheele uitgestrektheid met het pallium boven den ventriculus olfactorius verbonden is) scheidt van het hyperstriatum inferius (*c*).

Van het mesostriatum (*b*) ziet men hier nog slechts een klein gedeelte, n.l. zijn voortzetting naar den recessus praeopticus (*r. o.*), die hier grootendeels afgesneden is.

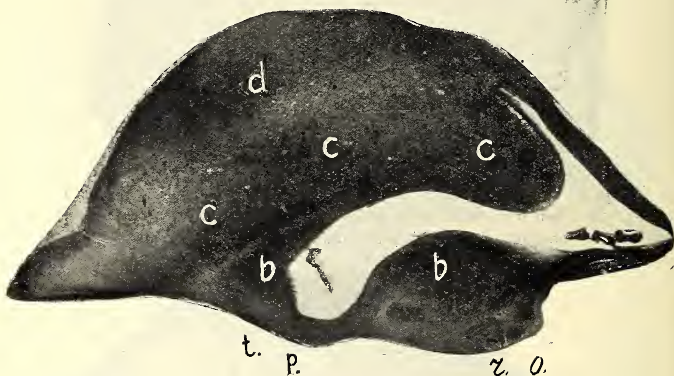


Fig. 10. Sagittaaldoorsnede door een kipembryo v. 11 dagen, lateraal van fig. 9. *d* = hyperstriatum superius; *c* = hyperstriatum inferius; *b* = mesostriatum (= palaeostriatum); *t.p.* = tub. parolf.

In fig. 10 wordt de verbinding van het hyperstriatum inferius (*c*, *c*, *c*) met de basis achter den lobus olfactorius duidelijk en ook het aan het laatste grenzende en met het tuberculum parolfactorius (t. p.) correspondeerende voorste mesostriatumdeel, gescheiden in deze doorsnede van zijn mediaal convergeerend praethalamisch stuk (*b*) door een deel van den ventrikel. Dit gescheiden zijn van het voorste en achterste deel van het mesostriatum is slechts schijn en vindt zijn oorzaak in de bocht, die het mesostriatum (den zijwand volgend) maakt (in fig. 11 is de scheiding kleiner en in fig. 12 is zij geheel verdwenen).

Men ziet hieruit hoezeer de groei van het hyperstriatum voortgang heeft gemaakt in dit embryo en in verband hiermee is het van belang, dat ook de voornaamste thalamische en mesencephale kernen in dit stadium (met name ook in de nucleus rotundus en dorsalis magnus, die met het hyperstriatum verbonden zijn) een hoogen graad van ontwikkeling hebben bereikt.

Fig. 11 geeft een nog meer laterale doorsnede, waarin vooral de

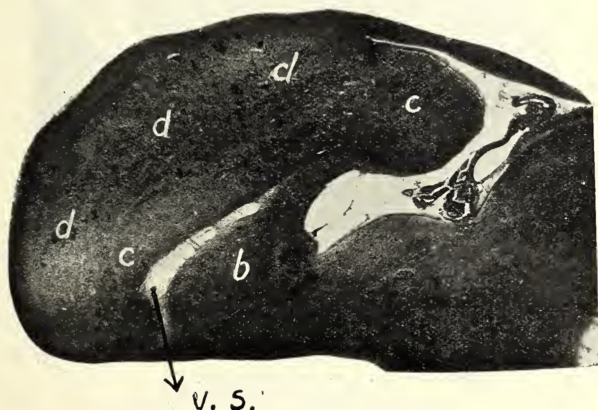


Fig. 11. Sagittaaldoorsnede lateraal van fig. 10. Door de retractie van het weefsel is de vaatrijkdom van de lam. medullaris externa (*v. s.*) zeer duidelijk.

bloedvaatrijkdom van de lamina medullaris externa (tusschen hyperstriatum en mesostriatum) opvalt (evenals in fig. 12 en 13: *v. s.*).

Door een geringe retractie van het omliggende weefsel (dit zijn zilverpreparaten) is het losse tusschenweefsel dezer lamel uit elkaar getrokken. Men ziet voorts in deze en volgende figuren dat de vrij in den ventrikel uitstekende achterpool van het hyperstriatum geheel gevormd wordt door het hyperstriatum inferius (*c*).

De frontale verbinding van dit stuk met de basis is ook in fig. 11 en 12 nog zeer duidelijk, terwijl eveneens in fig. 11 en 12 zichtbaar is dat het mesostriatum (*b*) zich boven-achterwaarts voortzet met een staart, die onmiddellijk tegen *c* aanligt en dorsaal van *E* (het secundaire epistriatum of *archistriatum*) blijft.

Ik kom later op deze dorso-caudale staart van het mesostriatum terug (zie pag. 555 en 565).

Als laatste afbeelding dezer serie geef ik fig. 13, die daarom belangrijk is voor ons, omdat zij den rijkdom aan bloedvaten van de lam. med. externa (tusschen *b* en *c*; cf. HUNTER) weer toont en

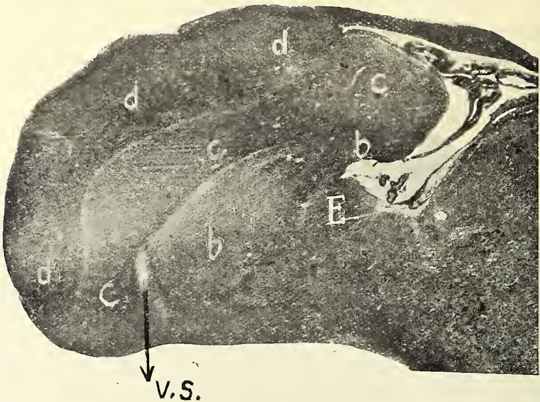


Fig. 12. Sagittaalsnede lateraal van de voorgaande figuur. Duidelijk is caudo-dorsale voortzetting van het mesostriatum (*b*) boven *E*. — *V. S.* = Vasa Sanguinea.

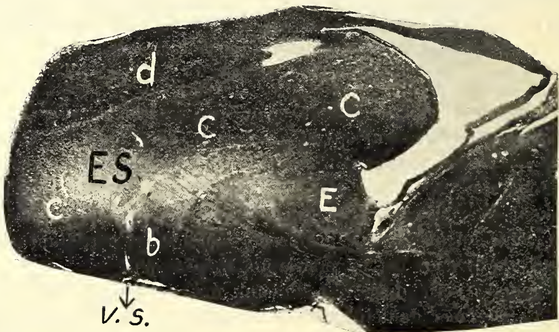


Fig. 13. Sagittaaldoorsnede door de voorhersenen van kipembryo van 11 dagen, lateraal v. fig. 12. Het hyperstriatum superius (*d*) is kleiner. Het hyperstriatum inferius *c* (waarvan *E S* = ectostriatum een deel is) is grooter dan in fig. 12 en toont nu ook een verband met den frontalen mantelwand. Tusschen *b* en *E* de basaal kern. *v. s.* = vasa sanguinea.

voorts de basaalkern duidelijk laat zien als een boven de letter *b* beginnende, naar achteren ombuigende rij van groote cellen, die verband houden met de daaruit ontstaande caudaal gerichte vezelbundels.

Voorts is in deze figuur van belang dat zij ons toont hoe lateraalwaarts het hyperstriatum superius *d* afneemt in omvang, terwijl het hyperstriatum inferius *c*, behalve zijn verband met de basis ook blijkbaar uit den lateralen mantelwand ontstaat, dus eveneens gedeeltelijk van pallialen oorsprong is.

Wij zien dus bij de vogels ten duidelijkste datgene, waarop ik in de inleiding wees, dat ook de mantel intraventriculaire groeiverschijnselen kan vertoonen, die deelnemen in de vorming van striataire gebieden. Bij de visschen zagen wij die bij de vorming van het primaire epistriatum, bij de vogels in de vorming van het geheele hyperstriatum superius en een deel van het hyperstriatum inferius.

Gaan wij thans de ontogenese na van het corpus striatum bij het konijn, dan zien wij daar overeenkomstige verhoudingen in zooverre als ook hier de dubbele oorsprong van het corpus striatum zeer duidelijk is (vergel. ook Ell. Smith en Kölliker, Gewebel. p. 613).

In fig. 14 ziet men twee deelen van het corpus striatum aangesneden, het achterste (1) ontstaat alléén uit de voorhersenbasis, op

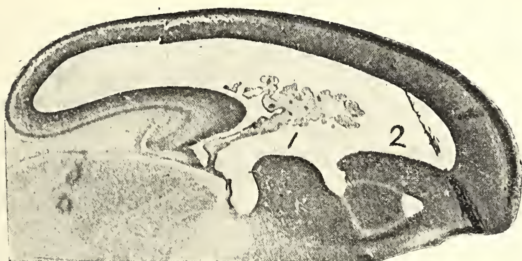


Fig. 14. Sagittaalsnede door de voorhersenen van een konijn van $2^1/_2$ c M. lichaamslengte.
1 = palaeostriataal deel, dat uit de basis ontstaat op het niveau van het foramen Monroi.
2 = neo-striatum, dat gedeeltelijk uit den mantel onstaat [1]).

---

[1]) Het gebied dat ingeklemd ligt tusschen 2 en de basis der voorhersenen is geen striatum. Het neemt mediaalwaarts nog sterk in omvang toe en verbindt zich met het septum wanneer 1 en 2, die aan den lateralen kant grooter worden, uit de sneevlakte zijn verdwenen.

het niveau van het foramen Monroi. Het deel 2, daaraan caudaal aansluitend, ontstaat uit den ventralen wand achter den ventriculus olfactorius, doch ook uit het pallium boven den ventriculus olfactorius, zooals fig. 15 duidelijk toont. Vervolgt men de ontwikkeling van

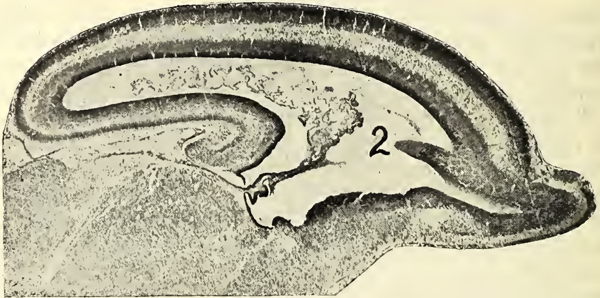


Fig. 15. Sagittaalsnede door de voorhersenen van een konijnembryo van 4 c.M. *2* = overgang v. h. neostriatum i. h. pallium boven den ventric. olfact.

den hierin met 2 gemerkten ventrikelwaarts gerichten uitgroei van den mantelwand, dan ziet men dat hij overgaat in het neostriatum (nucl. caudatus en putamen).

Terwijl bij volwassen vogels het hyperstriatum geen vertikale onderbreking van eenige beteekenis vertoont, wordt het neo-striatum verbroken bij de zoogdieren door de vezelen van de capsula interna, die het neostriatum in twee deelen splitst: den nucleus caudatus en het putamen van den nucleus lentiformis.

Deze splitsing is echter niet van intrinsieke beteekenis. Ook vindt zij niet overal op dezelfde hoogte plaats: het putamen is op kosten van den nucleus caudatus vergroot in die gevallen (zooals Ornithorhynchus), waarin de capsula interna meer mediaal verloopt dan gewoonlijk bij de zoogdieren het geval is. Het is bovendien bekend (Ernst de Vries [1])) dat frontaal, waar de capsula interna ontbreekt, genoemde kernen in elkaar overgaan, welke verbinding vooral bij de lagere dieren met kleine kapsel, zeer breed kan zijn. Ook caudaal kunnen nucl. caudatus en putamen in elkaar overgaan (Elephas).

Ontbreken de vezelen van de capsula interna tengevolge van schors atrophie, of zijn zij zeer gering ontwikkeld (zooals in het geval Longery van *Dejerine*, zie fig. 16), dan springt vooral bij den mensch de overeenkomst met het corpus striatum der vogels in het oog,

[1]) Das Corpus Striatum der Säugetiere. Anat. Anzeiger, Bnd. 37, 1910.

ook die van den globus pallidus met het palaeo(= meso-)striatum.

Bij den mensch is zelfs de oppervlakkige groeve, die het neostriatum van het mesostriatum scheidt bij de vogels, terug te vinden op de ventriculaire zijde van het corpus striatum (fig. 18). Deze ligt mediaal onder den nucleus caudatus en scheidt den nucleus

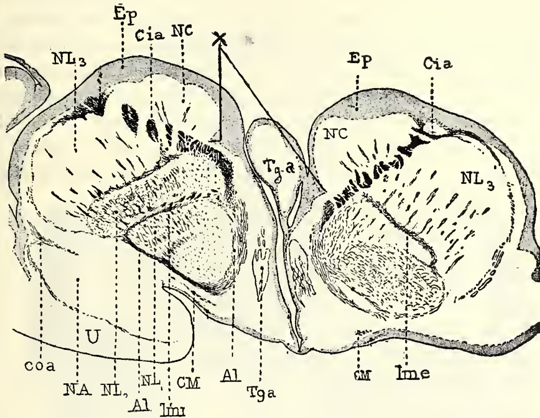


Fig. 16. Het geval Longery van *Dejerine*. (Anatomie des Centres nerveux, Tome II, fig. 202). Men lette op de woekering v. h. ependym (Ep.) die bij de fiss. neo-palaeostriatica (X) bijzonder sterk is.

caudatus van een dunne streep grijze stof, waarnaast de stria terminalis of semicircularis naar achteren verloopt. De stria terminalis (die het basimediale grijs verbindt met den nucleus amygdalae of archistriatum) behoort tot de voorhersenen en de streep van grijze stof, die haar lateraal begeleidt, is het mediale deel van het mesostriatum (van den globus pallidus der zoogdieren). Deze streep van grijze stof correspondeert met den caudaal verdunnenden staart van het mesostriatum der vogels (vergelijk fig. 10 en 11) die ook daar zich onder het neostriatum (*c*) naar achteren uitstrekt. Zij wordt bij de zoogdieren achterwaarts steeds geringer en, steeds begeleid door de stria terminalis, wordt zij spoedig onzichtbaar. Ik zal haar betitelen als *substantia palaeo-striatica caudata* (misschein hetzelfde als Ell. Smith blz. 291 ?).

Het mesostriatum (d.w.z. het vergroote palaeostriatum) der vogels en reptiliën omvat bij de zoogdieren dus niet slechts het eerste en tweede lid van de lenskern, maar strekt zich door de capsula

interna mediaal tot aan den ventrikelwand uit en achterwaarts, staartsgewijze, in de minimale *substantia palaeo-striatica caudata.*

Dat de ventriculaire neo-palaeostriatale groeve, waarvan ik p. 556 sprak, veel meer uitgesproken is bij de menschelijke embryonen dan bij den volwassen mensch, blijkt daaruit dat zij in menschelijke embryonen van 27 m.m. b.v. (zie fig. 17) het striatum in twee deelen splitst. Als *s. intercruralis* (HIS), ook bij embryonen van Echidna zeer duidelijk (ZIEHEN), scheidt zij de *crura corporis striati*, vervlakt echter spoedig door de overwoekering van het neo-striatum, dat tot den meest medialen rand van het corpus striatum doorgroeit (in een menschelijk embryo van 27 c.M. is zij reeds uiterst vlak).

Voor haar character als grensgroeve van het palaeostriatum pleit ook het feit, dat ze frontaal spoedig naar beneden buigt en ophoudt

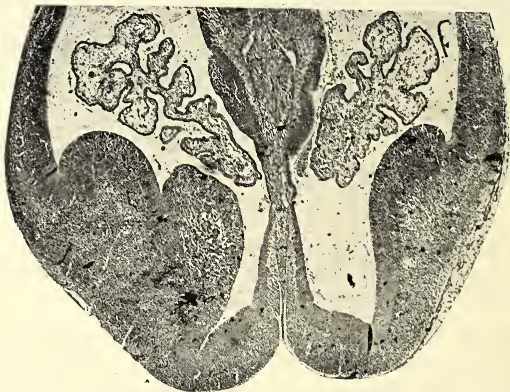


Fig. 17. Dwarsdoorsnede door de voorhersenen van een menschelijk-embryo van 27 m.M., rechts meer frontaal dan links.

reeds een eindweegs achter den lobus olfactorius anterior (vergel. fig. 17 rechts). De frontaalpool van het corpus striatum wordt bij den mensch, evenals bij de vogels, alleen door neostriatum gevormd [1]).

[1]) Dat vooral het corpus striatum van de primaten zulk een groote overeenstemming vertoont met dat der vogels, meer dan dat der lagere zoogdieren, is niet zoo vreemd als men op het eerste gezicht zou kunnen denken.

Wij hebben in de oculomotoriuskern der vogels een tweede overeenkomst. Afgezien van de centrale celgroep van Perlia (die bij de vogels ontbreekt en ook bij lagere zoogdieren) gelijken deze kernen zeer veel op elkaar en toont hun ontwikkeling en differentiatie bij de vogels veel meer overeenkomst met die der primaten dan b.v. de III kern van de rodentiers of andere lagere zoogdieren doen. (Vergel. mijn boek, deel II, fig. 261 en figg. 294 en 295.)

Dat de neo-palaeostriatische groeve, gewoonlijk weinig duidelijk (vergelijk fig. 18), in pathologische gevallen duidelijker kan worden, wordt ook zeer fraai bewezen door het genoemde geval van DEJERINE (fig. 16), waarin men ziet dat het gewoekerde ependym (*Ep*) diep indringt in den hoek, die ventro-mediaal van den nucleus caudatus ligt.

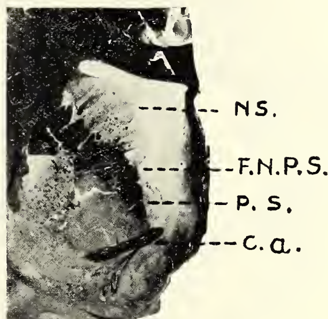


Fig. 18. Dwarsdoorsnede door het corpus striatum van een volwassen mensch nabij het niveau der comm. anterior (c. a).
N.S. = neo-striatum (nu. caud.).
F.N.P.S. = fiss. neo-palaeostriatica.
P.S. = palaeostriatum.

Dat de lamina medullaris externa (l. m. e. fig. 16), die zich bij verschillende zoogdieren ook mediaal van de capsula int. voortzet tot aan de neo-palaeostriatale groeve (b.v. bij Hypsiprymnus) inderdaad met de gelijknamige lamel der vogels correspondeert, wordt ook waarschijnlijk gemaakt door het feit dat deze lamina medullaris externa ook bij de zoogdieren (vooral bij den mensch) bijzonder rijk aan vaten is, die deze over een korteren of langeren afstand doorloopen, en verder door het feit dat de zwavel-ammonium reactie, die, zooals wij weten uit de onderzoekingen van SPATZ, den globus pallidus bijzonder te voorschijn brengt door een sterkere blauwe kleur, ook bij de vogels (ik nam hiervoor versche kippenhersenen) bijzonder het mesostriatum kleurt (met de basaalkern incluis) tot aan de lamina medullaris externa.

Bij de vogels is deze tint zichtbaar tot aan den ventriculairen rand. Bij de zoogdieren bepaalt zij zich meestal tot het gebied van den globus pallidus (die zich lateraal van de capsula interna bevindt),

daar de groote rijkdom aan merghoudende vezelen van de capsula de tint zeer verbleeken doet en de substantia palaeostriatica caudata zoo gering is. SPATZ vond echter bij de ungulaten de donkere kleur ook doordringen in de capsula zelf [1]).

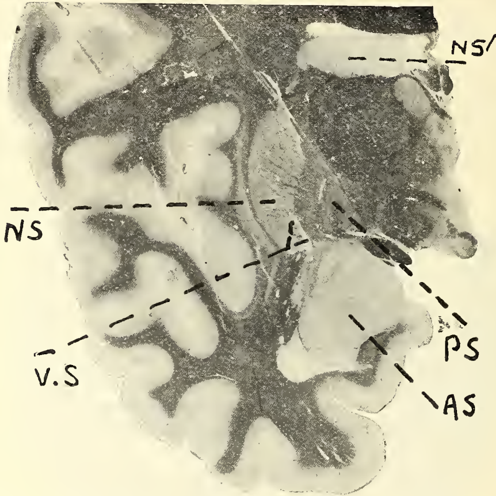


Fig. 19. Neostriatum (*ns* en *ns'*), archistriatum of amygdala (*A.S.*) en palaeostriatum (*p. s.*). Men lette op het bloedvat (*v. s.*) tusschen neo- en palaeostriatum. Lateraal het claustrum.

Ook de *verbindingen* van het corpus striatum der vogels, die wij voornamelijk kennen door het werk van EDINGER, WALLENBERG en HOLMES en dat van SCHROEDER, en die van den mensch, zooals wij deze kennen door de voortreffelijke onderzoekingen van VON MONAKOW, DEJERINE, KINNIER WILSON, RAMSAY HUNT e.a. vertoonen verschillende punten van overeenstemming. Zoo neemt men veelal aan dat de nucleus caudatus een verbinding heeft met den nucleus anterior thalami (een verbinding die ik voor de Marsupialiers kan bevestigen).

[1]) Daar, voor zoover mij bekend is, deze ijzerreactie bij de vogels nog niet werd toegepast, wil ik niet nalaten hier de overige sterk blauwkleurende deelen te vermelden. Het sterkst kleurt zich de zoog. „Sagittalwulst", de mediale dorsale schors, vooral op de voorste helft der hersenen, waar het voorste deel van den tr. septo-mesencephalicus ontstaat. Dan volgt in tint het mesostriatum en dan het caudale deel van hyperstriatum. In den thalamus kleurt zich de nucleus rotondus thalami zeer blauw, wat mijn vermoeden (zie mijn Vergl. Anat. Bnd. II p. 917) bevestigt, dat deze het homologon is van het corpus subthalamicum of van de substantia nigra.

Het is mogelijk dat deze verbinding homoloog of althans analoog is met de verbinding door Wallenberg aangetoond tusschen het medio-dorsale gedeelte van het hyperstriatum der vogels en den nucleus dorsalis anterior dezer dieren.

De beteekenis dezer verbinding is nog niet geheel duidelijk. Wij weten echter dat de nucleus anterior thalami vezelen krijgt uit het corpus mammilare en dat dit corpus mammillare zijnerzijds behalve reukvezelen (fornix) ook vezelen uit het mediaalste deel der achterstrengkernen krijgt. De laatste vezelen die ook bij de vogels voorkomen, al ontbreekt daar een typisch gebouwd corpus mammillare, zijn waarschijnlijk een hypothalamische projectie van de caudaalste lichaamsdeelen.

Het zou dus niet onmogelijk zijn dat in den nucleus caudalus de caudale lichaamsdeelen een centraal gebied hebben en ook de blaasstoornissen bij laesies van den nucleus caudalus zouden misschien in deze richting een nadere belichting krijgen.

Wallenberg heeft er op gewezen dat de projectie van caudale sensibiliteit in een reukcentrum als het corpus mammillare een beteekenis kon hebben voor het geslachtsleven der dieren. Een nader onderzoek van dit punt ware zeer interessant.

Het antero-laterale gedeelte van het hyperstriatum der vogels, dat topografisch ongeveer overeenkomt met het putamen der zoogdieren schijnt evenals dit een verbinding te hebben met het corpus subthalamicum en de substantia nigra indien men althans (wat mij ook op grond der ijzerammonium-reactie waarschijnlijk lijkt) den nucleus rotandus als het homologon daarvan mag beschouwen.

Bovendien schijnt dit gedeelte in beide klassen vezelen te geven aan de Comm. supraoptica dorsalis (die overigens ook nog andere, mesostriatale, vezelen bevat). Het *palaeostriatum* schijnt (afgezien van de neerdalende systemen van de basaalkern: het palaeostriatum primitivum) voornamelijk een opstijgende verbinding te bezitten met de mediale thalamuskern (die, onder anderen een centrum der trigeminus sensibiliteit is). Deze eindigen in het palaeostriatum augmentatum (mesostriatum).

In de eerste plaats pleit daarvoor de phylogenese. Ik vond toch dat de mesostriatale vergrooting, die bij de Reptiliën begint, parallel loopt met de ontwikkeling van den nucleus medialis thalami. Ook is het een opvallend feit dat Ernst de Vries het mesostriatum (den globus pallidus) bijzonder groot vond (in vergelijking met het neostriatum) bij den Olifant, wiens slurf een senso-motorisch trigeminaal gebied van groote en vitale beteekenis is. Merkwaardigerwijs vind ik ook bij Ornithorrhynchus een zeer groot mesostriatum in vergelijk met het daar uiterste dunne neostriatum. Zooals men weet, zijn ook hier de trigeminus-verbindingen zeer groot en niet slechts de huidtakken, maar ook die van de spier sensibiliteit, door de hier zoo sterk vergroote facialis musculatuur, die wel grootendeels haar sensibele takken van den trigeminus krijgt, evenals bij den mensch.

Ondertusschen zijn deze verbindingen niet de eenigste. Verschillende schrijvers (von Monakow, Kinnier Wilson, Mills) hebben er op gewezen dat het corpus striatum ook vezelverbindingen heeft met den *nucleus ruber*.

Interessant nu is dat een overeenkomstige verbinding door Schroeder werd aangetoond bij de vogels, waar hij een bundel uit het brachium conjunctivum cerebelli zelf kon vervolgen naar het corpus striatum.

Welke de beteekenis van al deze verbindingen is, is niet zeker, doch de klinische waarnemingen der laatste jaren hebben wel (afgezien van viscerale en trophische functies: blaas en lever) het tonetische karacter van het striatale centrum op den voorgrond gebracht (Langelaan, de Vries, Mills, Wilson, Vogt, Hunt e. a.). Dit geldt ook in hooge mate voor de spieren van het aangezicht (wier sensibiliteit

door den trigeminus geleid wordt). Dat deze tonetische functie langs den sympathicus (BOEKE'sche vezelen) geëffectueerd wordt, is niet onmogelijk.

Tenslotte is het ook niet bevreemdend dat men juist op deze plaats een groot centraal sympathisch gebied vindt. Immers het striatum vindt zijn eersten aanleg vlak voor den recessus praeopticus, d. w. z. dicht bij de plaats waar, volgens de meeste auteurs, het eindpunt van de grens tusschen vleugelplaat en basale plaat is en wij weten dat overal (ook in ruggemerg en oblongata) de omgeving van dezen sulcus limitans de moederbodem voor de sympathische centra is.

CONCLUSIES.

Samenvattend kan men zeggen dat ook de vergelijkende ontogenese bewijst, dat het corpus striatum der (reptiliën) vogels en zoogdieren uit twee hoofddeelen wordt samengesteld, het *palaeostriatum* en het neostriatum, welke gescheiden zijn door de *lamina medullaris externa* en de *fiss. neopalaeostriatica.*

Het eerste bevat behalve de basaalkern (het palaeostriatum primitivum en het eenigste bestanddeel bij de Amphibieën) ook het mesostriatum, dat zich vormt op en uit de basaalkern en uit de omgevende basis (palaeostriatum augmentatum).

Het palaeostriatum in zijn geheel wordt bij den mensch gerepresenteerd door den globus pallidus en de in en mediaal van de capsula interna liggende sporen van grijze stof, alsmede door de substantia palaeostriatica caudata.

Het palaeostriatum ontstaat uit een voortzetting van den voorzijwand van den recessus praeopticus en is dus geheel van telencophalen aard en niet van diëncephalen aard, zooals onlangs SPATZ aangaf, daar de bodem van den recessus praeopticus als grens tusschen telencephalon en diëncephalon wordt aangenomen en een migratie van cellen der tusschenhersenen tot nu toe niet is waargenomen, al komt een continuiteit tusschen de cellen van de basaalkern en pedunculaire cellen van het diëncephalon niet zelden voor (ook bij den mensch) zooals schrijver reeds vroeger aantoonde.

Het *neostriatum* (putamen en nucleus caudatus bij den mensch) heeft een dubbelen oorsprong. Het ontstaat gedeeltelijk uit den mantelwand (ELL. SMITH), gedeeltelijk uit de basis der voorhersenen vlak achter het niveau van den lobus olfactorius anterior.

Het hyperstriatum inferius der vogels ontstaat eveneens uit de basis telencephali achter den ventriculus olfactorius en uit den zijwand van den mantel Het behoort tot het neo-striatum.

De gedeeltelijk palliale oorsprong van het neostriatum verklaart ook het feit dat in pathologische gevallen bij den mensch zoo dikwijls schorsafwijkingen gepaard gaan met afwijkingen in het neostriatum en niet met de gl. pallidus (Mills, L. BOUMAN).

In hoeverre ook het *hyperstriatum superius* der vogels, dat *uitsluitend* uit den mantelwand ontstaat, vertegenwoordigd is bij de zoogdieren in het neostriatum, is nog niet met zekerheid te zeggen. De mogelijkheid dat dit een zekere verwantschap heeft met het claustrum [1]) is niet buitengesloten, te meer daar het *hyperstriatum superius*, evenals dit volgens de onderzoekingen van SHELLSHEAR [2]) ook voor het claustrum der zoogdieren geldt, zoowel (enkele) basale als (vele) corticale bloedvaten ontvangt. Zeker is echter het hyperstriatum superius een intraventriculaire verdikking van den mantel die *in dezen omvang* alleen eigen is aan de vogels, zooals de groote intraventriculaire verdikking van den primitieven mantelwand tot een primair epistriatum een specifiek characteristicum is van de beenvisschen en ganoïden. (zie pag. 550 en 551).

[1]) Vergel. voor de ontwikkeling v.h. claustrum b.d. zoogdieren: ERNST DE VRIES Bemerkungen zur Ontogenie etc. das Claustrums. Folia Neurobiol Bnd. IV, 1910 en LANDAU, Die Anatomie des Groszhirns, Bircher, Bern, 1923.

[2]) The basal arteries of the forebrain and their functional significance, Journ. of Anat. Vol. 55, 1920.

Bij de rondvraag wordt door den Heer L. Bolk, ter uitgave in de Werken der Akademie, aangeboden het manuscript van eene verhandeling van den Heer W. A. Mijsberg, getiteld: „*Ueber den Bau des Urogenitalapparates bei den männlichen Primaten.*" Het manuscript wordt door den Voorzitter gesteld in handen van de Heeren C. Ph. Sluiter, J. Boeke en Max Weber met verzoek daarover rapport uit te brengen in de volgende vergadering.

Voor de boekerij worden de volgende boekwerken ten geschenke aangeboden:

1°. Door den Heer G. van Iterson Jr.: „*Onze Koloniale Landbouw.*" (Twaalf populaire handboekjes over Nederl.-Indische Landbouw-Productie, onder redactie van Dr. J. Dekker). N°. XII. *Vezelstoffen* door G. van Iterson Jr.

2°. Door den Heer G. van Iterson Jr. eene dissertatie van den Heer Jhr. F. C. van Heurn, getiteld: „*De gronden van het cultuurgebied van Sumatra's Oostkust en hunne vruchtbaarheid voor cultuurgewassen.*"

3°. Door den Heer F. M. Jaeger, een exemplaar van zijn geschrift: „Cornelis Drebbel *en zijne tijdgenooten.*"

De vergadering wordt gesloten.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING OP ZATERDAG 30 DECEMBER 1922.

DEEL XXXI.

N°. 10.

Voorzitter: de Heer F. A. F. C. WENT.
Secretaris: de Heer L. BOLK.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Missive van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen, d.d. 22 December 1922, N°. 6151, Afd. K. W., houdende mededeeling, dat aan Prof. Dr. TH. J. STOMPS te Amsterdam, ten

behoeve van zijne uitzending naar het Botanisch Station te Buitenzorg, ook over 1922 eene Rijkssubsidie is verleend van *f* 700.—. Dit schrijven wordt voor kennisgeving aangenomen.

2°. Schrijven van den Heer MAX WEBER d.d. 15 December 1922 met bericht, dat hij op 5 December j.l. den 70-jarigen leeftijd heeft bereikt en mitsdien tot de rustende leden overgaat.

Dit schrijven wordt voor kennisgeving aangenomen.

3°. Dankbetuiging van den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN voor de door de Afdeeling aangeboden gelukwenschen (zie brievenboek Afd. Nat. d.d. 18 December 1922, N°. 74).

Aangenomen voor kennisgeving.

Hierna stelt de Voorzitter den Heer C. PH. SLUITER in de gelegenheid om, mede namens de Heeren J. BOEKE en MAX WEBER, te rapporteeren over het in hunne handen ter fine van advies gestelde manuscript eener verhandeling van den Heer W. A. MIJSBERG, getiteld: „*Ueber den Bau des Urogenitalapparates bei den männlichen Primaten*", aangeboden ter uitgave in de Werken der Akademie (zie achterstaand rapport).

Vervolgens deelt de Voorzitter met betrekking tot de samenstelling der I. C. O. Commissie mede, dat, door de vestiging metterwoon in het buitenland van den Heer WICHMANN, als voorman van de sectie Geografie zal optreden de Heer L. VAN VUUREN en van de sectie Vulcanologie de Heer H. A. BROUWER.

De Voorzitter brengt verder ter kennis van de Vergadering, dat tot leden der I. C. O. Commissie zijn toegetreden de Heeren:

Dr. PH. VAN HARREVELD, Pasoeroean, Botanie; Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS, Amsterdam, Chemie; Dr. A. J. ULTEE, Buitenzorg, Chemie; Dr. H. J. T. BIJLMER, Amsterdam, Anthropologie; Dr. W. DE VOGEL, Zoölogie; Dr. B. G. ESCHER, Leiden, Vulcanologie; Dr. J. H. SCHUURMAN STEKHOVEN, Buitenzorg, Zoölogie.

Ten slotte doet de Voorzitter verslag van zijn onderhoud met den Minister van Koloniën, onder mededeeling dat de Minister het verzoek om een regeeringsvertegenwoordiger uit Indië naar de vergadering te Sydney te zenden, gedeeltelijk ondersteund, ter afdoening in handen heeft gesteld van den Gouverneur-Generaal.

De Voorzitter deelt verder nog mede, dat mogelijk de Heer VAN ROMBURGH de vergadering te Sydney zal bijwonen, in welk geval hij tevens als regeeringsvertegenwoordiger zal optreden. De geheele Nederlandsche vertegenwoordiging zal dan onder zijne leiding worden gesteld.

Anatomie. — De Heer C. PH. SLUITER brengt, mede namens de Heeren MAX WEBER en J. BOEKE, het volgende rapport uit:

De verhandeling van den Heer W. A. MIJSBERG „Über den Bau des Urogenital-apparates bei den männlichen Primaten", aangeboden aan de Akademie voor hare „Verhandelingen" en ter beoordeeling in onze handen gesteld, houdt zich — dit zij hier dadelijk opgemerkt, daar de term Primaten in verschillende beteekenis gebruikt wordt — met de apen der Oude en Nieuwe wereld bezig.

Over hun urogenitaalorganen bestaat reeds eene rijke literatuur, waarvan dan ook de schrijver een uitgebreid gebruik gemaakt heeft. Maar daaraan heeft hij een uitvoerig eigen onderzoek van 11 soorten van apen der Oude en Nieuwe wereld verbonden, zoodat zijn verhandeling aanspraak mag maken de eerste te zijn, waarin de urogenitaalorganen der Primaten samenvattend behandeld worden.

Zij heeft aan waarde gewonnen, doordat de schrijver in zijn vergelijkend anatomische beschouwingen over de verschillende organen steeds de toestanden bij den mensch betrokken heeft en vaak ook zulke van andere zoogdieren.

Voorts heeft hij, waar noodig, ook de ontwikkeling der betrokken organen in aanmerking genomen, zoo bij de nieren en vooral bij het onderzoek der Prostata, die hem aanleiding gaf tot eene uitvoerige bespreking.

Al moge men ook hier en daar van den schrijver verschillen in zijn theoretische beschouwingen omtrent de beteekenis der door hem besproken anatomische gegevens, het door den schrijver verzamelde feitenmateriaal en de behandeling daarvan is van dien aard, dat wij niet aarzelen de opneming van de verhandeling van den Heer MIJSBERG in de geschriften der Akademie aan te bevelen.

(Get.) C. PH. SLUITER.
„ MAX WEBER.
„ J. BOEKE.

De Vergadering hecht hare goedkeuring aan de conclusie van het rapport om de verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie. Aan den Heer MIJSBERG zal hiervan kennis gegeven worden.

Plantkunde. — F. A. F. C. WENT: *„Over een nieuwen klinostaat volgens het stelsel* DE BOUTER".

Reeds meer dan 15 jaar kan ieder plantkundige weten, dat de tegenwoordig in gebruik zijnde klinostaten niet aan groote eischen van nauwkeurigheid voldoen. Immers in 1907 heeft VAN HARREVELD[1]) ons in een uitvoerige studie met de fouten dier instrumenten bekend gemaakt. Van hemzelf is trouwens een veel betere klinostaat afkomstig, die aan hooge eischen beantwoordt, maar die niettegenstaande dit, toch in slechts weinige laboratoria wordt aangetroffen. De oorzaak daarvan is zeker in hoofdzaak te zoeken in de hooge kosten, die voor de meeste laboratoria onoverkomelijk zijn.

Het bovenstaande is wel de voornaamste aanleiding geweest, dat de Heer P. A. DE BOUTER, amanuensis aan het Botanische Laboratorium te Utrecht, zich de vraag gesteld heeft, of het niet mogelijk zou zijn met veel minder kosten een klinostaat te construeeren, die toch aan hooge eischen beantwoordt. Het resultaat van die overwegingen is de samenstelling van een nieuwen klinostaat geweest, waarvan ik de beschrijving hier laat volgen.

In figuur 1 ziet men den klinostaat min of meer schematisch weergegeven. Daar is 1 een shuntmotor, die dus dadelijk met volle snelheid loopt, door een drijfriem 3 verbonden met een vliegwiel 2; aan de as daarvan (4), is een rondsel bevestigd. Met behulp van tandraderen wordt de beweging hiervan overgebracht op den eigenlijken klinostaat 5. De as van het vliegwiel loopt op kogellagers. Het gaat er nu om, dit vliegwiel juist éénmaal in de secunde te doen ronddraaien; dit is niet te bereiken door het aantal toeren van den motor te wijzigen of door de snaarschijven af te stellen, daar de netspanning van het stadsnet te sterk schommelt. Maar ook bij gelijke spanning loopt de motor niet constant, met name bij ongelijke belasting. Daarom is hier gebruik gemaakt van een andere inrichting.

In den stroomketen + — van den motor is een weerstand 12 ingeschakeld in den vorm van een lampje, waardoor het vliegwiel iets te langzaam loopt, b.v. een halve omwenteling per secunde. Wordt daarentegen die weerstand uitgeschakeld, dan loopt het vlieg-

---

[1]) PH. VAN HARREVELD, Die Unzulänglichkeit der heutigen Klinostaten für reizphysiologische Untersuchungen. Recueil des Travaux botaniques néerlandais. III. 1907, p. 173.

wiel iets te snel, b.v. twee omwentelingen per secunde. Deze uitschakeling geschiedt nu iedere secunde met behulp van den slinger van een nauwkeurig loopende klok.

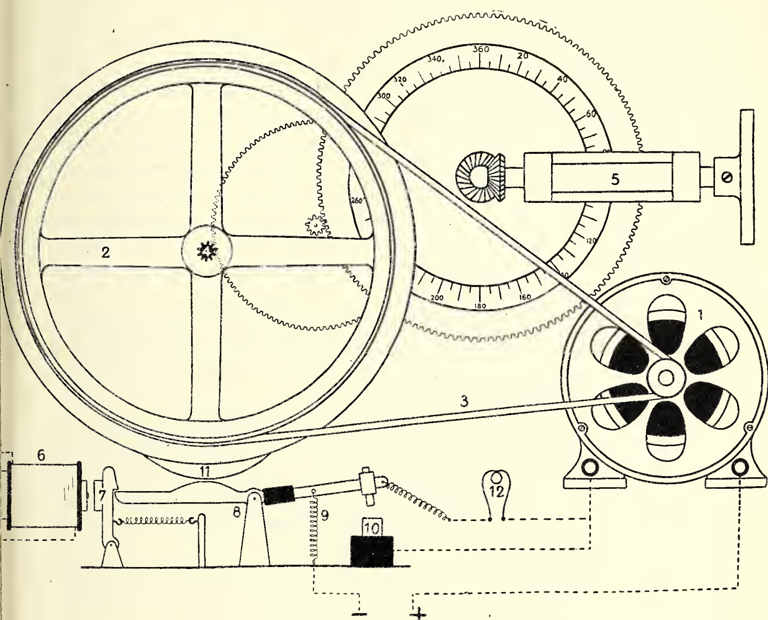


Fig. 1. Schematische voorstelling van den nieuwen klinostaat; beschrijving in den tekst.

Men ziet namelijk bij 6 een electromagneet, die iedere secunde even magnetisch wordt en dan het veerende anker 7 aantrekt. De wip 8 wordt dan door de veer 9 naar één kant getrokken, ten gevolge waarvan het contact 10 gesloten wordt. De stroom gaat nu van + door den motor rechtstreeks naar contact 10, vervolgens door een gedeelte van de wip 8, door de veer 9 en ten slotte naar —; zoodoende loopt de motor nu op volle snelheid.

Maar aan het vliegwiel is ook een nok 11 verbonden; deze doet de wip 8 telkens achter het anker 7 springen en dientengevolge wordt het contact 10 weer verbroken. De stroom moet dus nu door den weerstand gaan en de motor loopt weer langzamer.

Het eindresultaat is, dat het vliegwiel juist eenmaal per secunde ronddraait. Sterke schommelingen van de netspanning zijn nu geen bezwaar meer; het eenige gevolg zal zijn, dat de nok 11 zich dan iets meer naar rechts of naar links toe bevindt op het oogenblik, waarop het secundencontact tot stand komt, zoodat alleen de verhouding der snel en langzaam draaiende gedeelten van de as van het vliegwiel iedere secunde gewijzigd kan worden. Dit is geen bezwaar, daar de klinostaatas veel langzamer draait en de beweging met behulp van de tandraderen 4, enz. hierop wordt overgebracht.

Nu is verder aan die horizontale klinostaatas een conisch tandrad aangebracht, waarin een ander conisch tandrad grijpt, dat aan een verstelbare as (5) vastzit. Deze laatste as is zoo aangebracht, dat zij rondom de horizontale as kan worden bewogen en vastgezet kan worden, terwijl de draaiende beweging niet belemmerd wordt. Hierdoor is het mogelijk aan de klinostaatas elken gewenschten stand te geven. Door de verstelbare as vast te zetten en de verstelinrichting los te maken kan een draaiing van de plant loodrecht op de horizontale as verkregen worden. Deze inrichting is in figuur 2 afgebeeld; de verstelbare as wordt daar vastgemaakt met de schroef *A*, de verstelinrichting met het handvat *B*.

Figuur 3 eindelijk geeft een beeld van het geheele toestel van de achterzijde gezien, waarbij de inrichting van figuur 2 nog niet is aangebracht. Men ziet uit deze figuur ook, dat het toestel betrekkelijk klein is en dus gemakkelijk door één persoon verplaatst kan worden. Ook de stand van de as kan tijdens de proef zonder moeite veranderd worden.

De eenvoudige constructie heeft ten gevolge, dat de aanschaffingskosten belangrijk lager zijn dan van eenigen anderen goed werkenden klinostaat. Een bezwaar is daarentegen, dat de motor steeds loopt en dus steeds stroom verbruikt wordt. Daar staat dan echter tegenover, dat de as met groote kracht draait en dus aanzienlijke gewichten kunnen worden meegenomen, terwijl excentrische belasting, die vrij aanzienlijk is, nog geen verandering in den regelmatigen gang van den klinostaat teweeg brengt.

Ten einde den loop van dezen klinostaat te controleeren en te vergelijken met dien van een klinostaat van PFEFFER en een van VAN HARREVELD, werd gebruik gemaakt van de registreerinrichting van den auxanometer van KONINGSBERGER [1]).

---

[1]) V. J. KONINGSBERGER, Een methode ter registratie van den groei onder den invloed van verschillende uitwendige omstandigheden. Zittingsverslag Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. W. en Nat. Afd. XXX, 6/7. 1921.

Daarvoor werden aan de klinostaatassen electroden bevestigd, hetzij recht tegenover elkaar of op onderlinge afstanden van 90°,

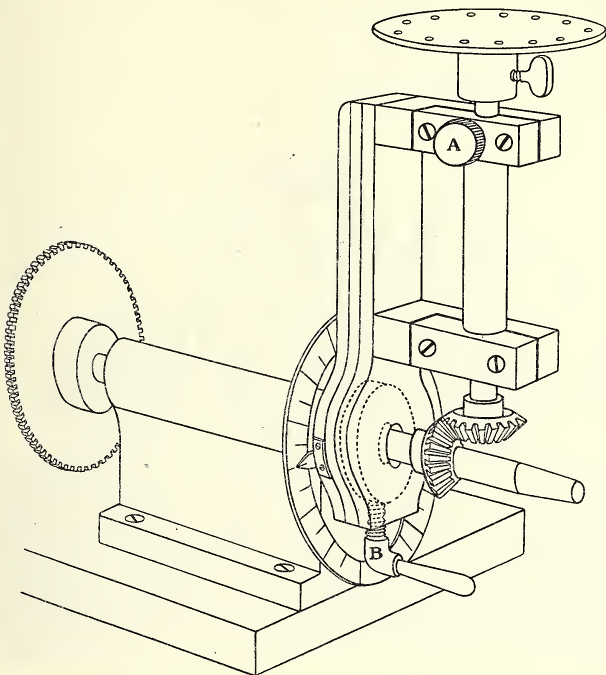


Fig. 2. Uiteinde van de klinostaatas met de conische raderen, in den tekst beschreven.

zoodanig, dat het uiteinde van zulk een electrode na elke volle omwenteling van de as eenmaal contact maakte in een kwikbakje en hierdoor gedurende een kort tijdsverloop een stroom gesloten werd. Sluiting van dien stroom had ten gevolge, dat een schrijvend fleschje met inkt in zijn loop gestuit werd en naar zijn uitgangspunt terug ging, terwijl een rol papier, waarop de registratie plaats had een verschuiving van 1 mm. onderging.

De schrijfstift beweegt zich langs het papier volgens een rechte lijn, wordt elke secunde 1 mm. vooruit getrokken en zoodoende ontstaan er een aantal evenwijdige lijnen, zooals in fig. 4 afgebeeld,

die zooveel secunden doorgetrokken worden, als de tijd bedraagt, die noodig is voor het volbrengen van een halve resp. een kwart-,

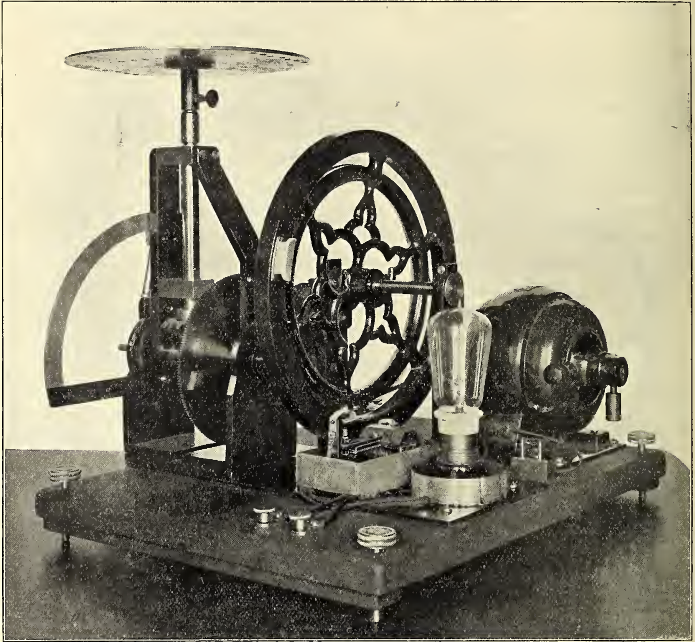


Fig. 3. De geheele klinostaat, van de achterzijde gefotografeerd.

omwenteling door de klinostaatas. Loopt de klinostaat dus regelmatig, dan moeten deze lijnen alle even lang zijn, mogen hoogstens een secunde verschillen met het oog op het tijdstip, waarop het contact met het kwik gemaakt wordt.

In de figuur is nog een tweede registratie uitgevoerd; alle 6 minuten vindt men namelijk een tijdsein aangegeven op een doorloopende lijn *T*. De weg door den omtrek van de klinostaatas afgelegd in opvolgende 6 minuten moet natuurlijk steeds dezelfde zijn; de afstand tusschen deze tijdseinen mag dus bij een goed loopenden klinostaat niet wisselen.

Nu werden de verschillende klinostaten op twee wijzen beproefd

ten deele onbelast, maar ten deele ook met een excentrische belasting op de as. Dit laatste geschiedde, omdat die ongelijke belasting juist de grootste moeielijkheden in het gebruik geeft, vooral wanneer men plantjes in het donker op een klinostaat moet bevestigen, of wanneer men lang moet zoeken, totdat men juist gecentreerd heeft, waarbij in dien tusschentijd de plantjes al lang aan de eenzijdige werking der zwaartekracht zijn blootgesteld. In figuur 4 is het resultaat van die proeven weergegeven.

In I ziet men het gedrag van een klinostaat van PFEFFER bij een eenzijdige belasting, die op de as omgerekend 0,26 KG. bedroeg Men neemt waar, hoe groot het verschil is tusschen de twee helften van den omloop, terwijl dit verschil verdwijnt voorbij den pijl, die het oogenblik aangeeft, waarop de eenzijdige belasting weggenomen wordt. Toch is ook nu de gang niet volkomen regelmatig en er blijven schommelingen waarneembaar, die dezen klinostaat voor nauwkeurig werk ongeschikt maken.

II heeft betrekking op den klinostaat van VAN HARREVELD; hier was de eenzijdige belasting grooter, 1,6 KG., op de as berekend, en ook hier treden onregelmatigheden op, die soms zeer aanzienlijk zijn. Het pijltje geeft het oogenblik aan, waarop de eenzijdige belasting werd verhoogd tot 2 KG. De klinostaat stond nu geheel en al stil; dit geschiedde bij een uurwerkgewicht van 13 KG. Had men dit zwaarder genomen, dan zou de beweging natuurlijk wel zijn doorgegaan. Nadat elke eenzijdige belasting verwijderd werd, was de loop volkomen regelmatig, zooals uit het verdere deel van de figuur blijkt.

In III eindelijk is de loop van den klinostaat DE BOUTER aangegeven met een eenzijdige belasting van 26 KG., op de as omgerekend. Men ziet dat, niettegenstaande dit, de loop toch volkomen regelmatig is, zoodat de superioriteit van dezen klinostaat uit de figuur volkomen duidelijk voor den dag komt. Een beschouwing van de tijdseinen T in de drie deelen van de figuur zal trouwens tot dezelfde gevolgtrekking moeten voeren; deze tijdseinen gaven een teeken telkens na verloop van 6 minuten.

Resumeerende, komt het mij voor, dat wij in dezen klinostaat een groote verbetering hebben gekregen in vergelijking met die, welke tot nu toe gebruikt werden. Nu de plantenphysiologie zich meer en meer gaat ontwikkelen tot een exacte wetenschap, zal men de oude „à peu près” methoden moeten verlaten en dus ook zorg er voor dragen, dat het instrumentarium, waarvan men gebruik maakt, aan hooge eischen van nauwkeurigheid kan voldoen.

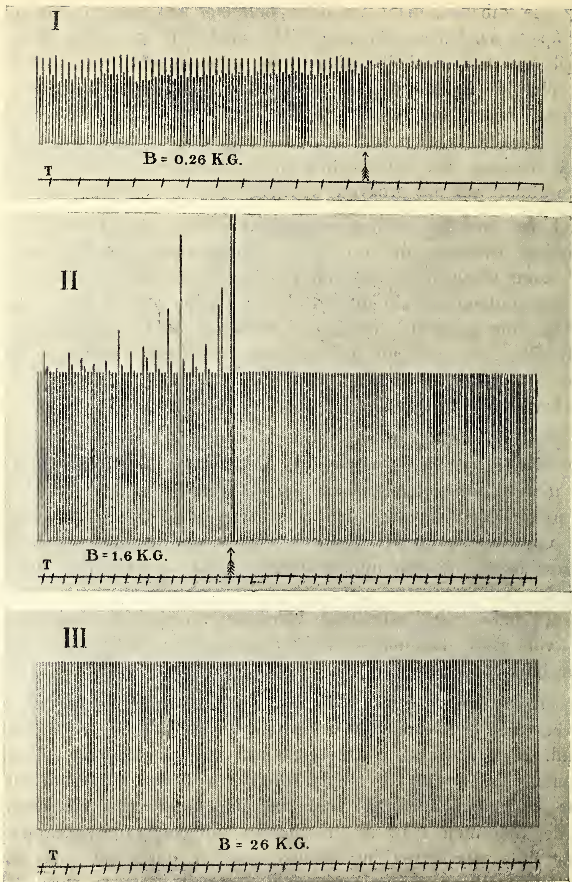


Fig. 4. I. Klinostaat van PFEFFER. Registratie van halve omwentelingen. B is de excentrische overbelasting omgerekend op de as. Bij ↑ werd deze belasting weggenomen, II. Klinostaat van VAN HARREVELD. Registratie van 1/4 omwentelingen. B. als boven. Bij ↑ werd deze belasting tot 2 K.G. verhoogd, waarop de klinostaat stilstond; daarna de overbelasting verwijderd. III. Klinostaat van DE BOUTER. Registratie van halve omwentelingen. B. excentrische overbelasting als boven. In alle 3 figuren is T de tijdlijn, waarbij de registratie om de 6 minuten plaats had.

Utrecht, Botanisch Laboratorium, December 1922.

Natuurkunde. — J. P. KUENEN †: *„Magneto-thermisch effect volgens de thermodynamica."* (Supplement N°. 47 van de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden.)

(Aangeboden door de Heeren P. EHRENFEST en H. KAMERLINGH ONNES).

Bij proefnemingen met ferro-magnetische stoffen hebben WEISS en PICCARD gevonden [1]), dat het warmte-effect, hetwelk een magnetische verandering begeleidt, in de buurt van het Curie-punt een relatief groote waarde verkrijgt. Volgens hen is dit verschijnsel, evenals de discontinuiteit in de soortelijke warmte bij het Curie-punt [2]), een gevolg van het „moleculaire veld", dat in de theorie van WEISS over het ferro-magnetisme een hoofdrol speelt.

Het ligt voor de hand op het verschijnsel vergelijkingen toe te passen, die uit de tweede wet der warmte-theorie voortvloeien. Daarbij doet zich de vraag voor, of dit geoorloofd is, aangezien bij het ferro-magnetisme niet-omkeerbare veranderingen voorkomen. Wel is iedere toestand — storingen buitengesloten — een stabiele evenwichtstoestand, maar de stof kan een bepaalde reeks in het algemeen niet in beide richtingen doorloopen. Deze moeilijkheid kan men ontgaan door alleen die toestanden te beschouwen, die onder den invloed van sterke mechanische of electrische vibraties ontstaan: door deze wordt de hysteresis, en daarmede ook het remanente magnetisme, opgeheven en worden de toestanden dan ook omkeerbaar. De resultaten, die men met behulp der thermodynamica verkrijgt, zullen in groote trekken ook nog wel voor de onder normale omstandigheden optredende verschijnselen gelden: boven het Curiepunt gaan ze natuurlijk streng door.

Daar de uitwendige arbeid van een gemagnetiseerd stelsel door $-H d\sigma$ wordt voorgesteld, waar H en σ respectievelijk de magnetische kracht en de magnetisatie voorstellen, zoo luidt de hoofdvergelijking der thermodynamica

$$d\varepsilon = T\, d\eta + H\, d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Daar we bij voorkeur H als onafhankelijk veranderlijke willen hebben, schrijven wij

$$d(\varepsilon - H\sigma) = T\, d\eta - \sigma\, dH \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

[1]) P. WEISS et A. PICCARD, J. de Phys. (5) 7, p. 103, 1917.

[2]) P. WEISS, A. PICCARD et A. CARRARD, Arch. de Genève 1917; J. de Phys. (5) 7, p. 87, 1917.

waaruit volgt:

$$\frac{\partial T}{\partial H_\eta} = - \frac{\partial \sigma}{\partial \eta_H} = - \frac{T}{c_H} \frac{\partial \sigma}{\partial T_H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hierin is c_H de soortelijke warmte bij standvastig veld. Deze vergelijking leert, dat het bedoelde thermisch effect in sterke mate afhankelijk is van $\frac{\partial \sigma}{\partial T_H}$ en dus in de buurt van het Curie-punt abnormaal hoog wordt en dit was, wat wij wilden bewijzen.

Daar $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$ neemt de temperatuur bij het magnetiseeren toe en omgekeerd. Volgens bovengenoemde proeven zou c bij het passeeren van het Curie-punt naar boven toe plotseling een lagere waarde aannemen, maar hierdoor wordt de getrokken conclusie niet aangetast. De gevonden betrekking is onafhankelijk van de hypothesen van WEISS en doet het onderling verband tusschen warmte-effect en verdwijning van het ferro-magnetisme duidelijker uitkomen dan de door WEISS en PICCARD gegeven vergelijkingen.

Neemt men, zooals WEISS en PICCARD, σ als de onafhankelijk veranderlijke, zoo vindt men uit (1)

$$\frac{\partial T}{\partial \sigma_\eta} = \frac{\partial H}{\partial \eta_\sigma} = \frac{T}{c_\sigma} \frac{\partial H}{\partial T_\sigma} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Boven het Curie-punt is $\frac{\sigma}{H}(T-\theta) = C$, waar θ en C constanten zijn, zoodat $\frac{\partial H}{\partial T_\sigma} = \frac{\sigma}{C}$. Bij substitutie hiervan in (4) wordt een vergelijking verkregen, die ook in de genoemde verhandeling voorkomt, maar hier streng bewezen wordt zonder gebruik te maken van de speciale theorie van WEISS.

Te vergeefs zal men trachten de genoemde verandering van de soortelijke warmte bij het Curie-punt zuiver thermodynamisch te toetsen. De thermodynamica levert wel de verandering van c_H met de grootte van H (resp. van c_σ met σ) en het verschil tusschen c_H en c_σ, maar niet de bedoelde afhankelijkheid van de temperatuur. Hiervoor is een moleculaire theorie, zooals die van WEISS, onontbeerlijk. Daaruit zal een uitdrukking voor de inwendige energie ε moeten voortvloeien en dan ook voor de c's, daar $c_\sigma = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T_\sigma}$ en $c_H = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T_H} = H \frac{\partial \sigma}{\partial T_H}$ zijn.

Naar aanleiding van het bovenstaande veroorloof ik mij het volgende mede te deelen:

Wijlen Prof. KUENEN had het voornemen over het in den titel genoemde onderwerp in de Vergadering der Kon. Akad. van 30 Sept. 1922 eene mededeeling te doen; werd echter enkele dagen voor de vergadering door den dood weggenomen. In zijne nalatenschap werd het handschrift van bovenstaande mededeeling gevonden, gereed voor den druk en verder nog eenige losse blaadjes, waarop de schrijver beproefde vast te stellen, wat uit de betrekkingen:

$$c_H = c_\sigma + T\frac{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial H}\right)_T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

$$\frac{c_H}{c_\sigma} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial\sigma}\right)_\eta}{\left(\frac{\partial H}{\partial\sigma}\right)_T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

$$\left(\frac{\partial c_H}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}\right)_H \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (C)$$

$$\left.\begin{aligned}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{c_H}{T}\right)\right]_H &= \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial\sigma^2}\right)_H\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_H^2 + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\sigma}\right)_H\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}\right) = \\ &= \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial\sigma^2}\right)_H\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_H^2 + \frac{c_H}{T}\frac{\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}\right)_H}{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_H}\end{aligned}\right\} \quad (D)$$

die langs zuiver thermodynamischen weg afgeleid kunnen worden volgt, als zij gecombineerd worden met de empirische gegevens over het verloop van $\sigma = \varphi\ (T, H)$ in de nabijheid van het Curie-punt of met de vergelijking

$$\varepsilon = -\frac{n\sigma^2}{2} + f(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (E)$$

die het onmiddellijk gevolg is van de door Prof. WEISS gebruikte formule voor het moleculaire veld H_m:

$$H_m = -\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\sigma}\right)_T = n\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (F)$$

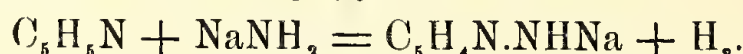
Het doel schijnt geweest te zijn, op te helderen, welke onderstellingen *noodzakelijk* zijn, om de verandering van de soortelijke warmte van ferromagnetische lichamen bij het Curie-punt af te leiden.

P. E.

Scheikunde. — J. P. WIBAUT en ELISABETH DINGEMANSE: „*Over de inwerking van natriumamide op pyridine en over eenige eigenschappen van α-aminopyridine*".

(Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en P. VAN ROMBURGH).

Het α-aminopyridine is door de fraaie onderzoekingen van TSCHITSCHIBABIN [1]) makkelijk toegankelijk geworden. Deze onderzoeker vond, dat natriumamide als volgt op pyridine inwerkt:



$$C_5H_5N + NaNH_2 = C_5H_4N.NHNa + H_2.$$

Ontleding van het reactieprodukt met water doet aminopyridine en natriumhydroxyde ontstaan.

Daar wij deze stof als uitgangsmateriaal voor synthetische onderzoekingen noodig hadden, hebben wij de door TSCHITSCHIBABIN gevonden bereidingswijze toegepast. Terwijl ook in onze proeven als hoofdproduct α-aminopyridine gevormd werd, hebben wij onder de gevormde bijprodukten andere stoffen gevonden dan de Russische onderzoeker.

Onze ervaring is, dat de inwerking van natriumamide op pyridine op verschillende wijze kan verloopen, afhankelijk van den aard van het gebruikte natrium-amide preparaat. Wij hebben natriumamide volgens de opgaven van TITHERLEY door inwerken van zorgvuldig gedroogd ammoniak op gesmolten natrium bij 350—400° C. bereid. Het verkregen preparaat was zuiver wit, vertoonde een kristallijne breuk en bevatte geen vrij natrium. Dit preparaat reageerde niet met pyridine. Een praeparaat dat bij 300° bereid was, reageerde zeer langzaam met pyridine. In deze proef ontstond echter zeer weinig α-aminopyridine, verder een weinig γ-γ-dipyridyl en nog andere produkten, die wij niet onderzochten.

Een natriumamide praeparaat van KAHLBAUM, dat vrij onzuiver was, daar het vrij natrium en ook natrium-hydroxyde bevatte, werkte op pyridine levendig in, zooals TSCHITSCHIBABIN opgeeft. Een tweede praeparaat van KAHLBAUM, dat oogenschijnlijk veel zuiverder was, werkte op volkomen dezelfde wijze. Een mol. pyridine wordt met toluol verdund en dit mengsel met een mol. fijn gepoederd natriumamide gedurende 7 uur op 120—125° verhit.

[1]) Journal de la Société Physico-Chimique Russe, **46**, 1216 (1914).
Chem. Zentral Blatt 1915. I. 1065.

Wij hebben het reactieproduct volgens de opgaven van TSCHITSCHIBABIN met water ontleed, in aether opgenomen en bij 15 m.M. druk gedistilleerd. De hoofdmassa gaat dan bij 104—125° over en is bijna zuiver aminopyridine in overeenstemming met de opgaven van genoemden onderzoeker. Bij 130—180° en 15 m.M. ging een olie over, welke zich aan de lucht spoedig donker kleurt. Uit deze olie scheiden na eenigen tijd witte kristallen af. Deze kristallen werden uit water omgekristalliseerd: kleurlooze, lange naalden, die bij 73° smelten. Deze stof is het hydraat van γ-γ-dipyridyl, dat reeds door ANDERSON beschreven is. Na drogen in een vacuumexsicator verkregen wij het γ-γ-pyridyl zelf, dat bij 112° smelt. Wij hebben deze stof geidentificeerd door analyse en door oxydatie met kalinmpermanganaat. Hierbij kregen wij witte kristallen, die bij 307° smolten, wat met het smeltpunt van isonikotinezuur overeenkomt. Door inwerking van pikrinezuur op γ-γ-dipyridyl, beide in alkohol opgelost, verkregen wij een pikraat, dat in fijne gele naalden kristalliseert en dat bij 252° smelt. Blijkens de analyse was hier 1 mol. pikrinezuur aan 1 mol. γ-γ-dipyridyl gebonden. Het γ-γ-dipyridyl gaf met ijsazijn en zinkstof zeer fraai de intensief violette kleurreactie, die onlangs door DIMROTH en HEENE beschreven is.

In de olie, die bij 130—180° en 15 m.M. druk overgaat, komen nog verschillende andere stoffen voor. Nadat de hoofdmassa van het γ-γ-dipyridyl uit deze olie verwijderd was, hebben wij de vloeistof met zoutzuur behandeld. Hierbij werden twee zoutzure zouten verkregen, die beide in witte naalden kristalliseerden. Het eene smolt na omkristalliseeren uit verdund zoutzuur bij 115—116°; het tweede smolt boven 280°. Deze laatste stof bleek het zout van γ-γ-dipyridyl te zijn.

Uit het zoutzure zout van 115—116° hebben wij de base vrij gemaakt, en verkregen witte kristallen, die bij 94—95° smolten. Dit smeltpunt komt overeen met het α-α-dipyridyl-amine $(C_5H_4N.)_2NH$, dat door STEINHÄUSER en DIEPOLDER [1]) uit α-chloorpyridine en α-aminopyridine door verhitten met bariumoxyde is verkregen.

Ook het stikstofgehalte van onze bij 94—95° smeltende kristallen kwam overeen met het voor dipyridylamine berekende cijfer.

TSCHITSCHIBABIN zegt dat dit dipyridylamine ontstaat door de inwerking van twee moleculen pyridine op 1 mol. natriumamide, doch beschrijft nog niet de proeven waaruit dit blijkt. Bij de inwerking van 1 mol. pyridine op 1 mol. natriumamide, zooals ook wij de reactie uitvoerden, vermeldt TSCHITSCHIBABIN dit dipyridylamine

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **93**, 393 (1916).

niet. Hij heeft het dipyridylamine uit α-chloorpyridine en α-aminopyridine door verhitting met zinkchloride bereid en geeft als smeltpunt 86—87° op.

Wij hebben van het dipyridylamine een pikraat bereid, dat bij 227° smelt.

Onze waarnemingen over de smeltpunten van het dipyridylamine zelf, van het zoutzure zout en van het pikraat dezer base komen volkomen overeen met de opgaven van Steinhäuser en Diepolder, zoodat wij geen reden hebben aan de identiteit van ons praeparaat te twijfelen.

Hiermede was het onderzoek naar de bestanddeelen, der bij 130—180° en 15 m.M. druk overgaande olie nog niet afgeloopen, daar een groot deel van deze olie na de behandeling met zoutzuur vloeibaar bleef. Wij hebben uit dit vloeibare gedeelte het zoutzuur verwijderd en daarna de olie bij gewonen druk gedistilleerd. Wij vingen drie fracties op, namelijk van 293—295°, van 295—300° en boven 300°. De eerste twee fracties hadden een stikstofgehalte van 13.9 %, de fractie boven 300° had 16.4 % stikstof. Uit deze laatste fractie zette zich nog wat dipyridylamine af. De eerste twee fracties werden bijeengevoegd; deze vloeistof bleek sterk onverzadigd te zijn: zij ontkleurt onmiddellijk een oplossing van permanganaat en soda bij gewone temperatuur. Wij hebben een deel dezer vloeistof aan de oxydatie met kaliumpermanganaat in zwavelzure oplossing onderworpen. Uit het oxydatieprodukt kon een in witte blaadjes kristalliseerende stof, die bij 74° smolt, geïsoleerd worden. Het stikstofgehalte hiervan bedroeg 8.0 %. Daaruit blijkt, dat men niet met een dipyridylamine of met een dipyridyl te doen heeft.

Behalve deze kristallen werd uit het oxydatieprodukt een dikke vloeistof verkregen. Het onderzoek van deze stoffen wordt voortgezet.

Uit dit alles blijkt wel, dat bij de inwerking van natriumamide op pyridine, behalve aminopyridine, nog een aantal andere pyridine derivaten ontstaan, waaronder het γ-γ-dipyridyl quantitatief schijnt te overwegen. Tschitschibabin heeft eveneens bijprodukten waargenomen in het reactieprodukt, dat uit natriumamide en pyridine ontstaat. Nadat het α-aminopyridine was afgedistilleerd, ging volgens zijne opgave een olie over, die bij 120—180° en bij 15—20 m.M. distilleerde en bovendien nog een fractie, die bij 180—250° en 15—20 m.M. overging.

Uit de fractie van 120—180° scheiden zich kristallen af, die, na omkristalliseeren uit benzol, bij 158° smolten. Deze kristallen hield Tschitschibabin voor γ-aminopyridine, doch hij kon de stof niet identificeeren wegens gebrek aan materiaal. Uit de bij 180—250°

overgaande olie isoleerde deze onderzoeker het α-α'diamino-pyridine; ook waren er nog andere stoffen in aanwezig, die hij niet geïdentificeerd heeft.

Wij hebben in vele proeven eenige honderden grammen aminopyridine bereid, steeds verliep de reactie zooals wij boven mededeelden. Wij hebben nooit een stof met een smeltpunt van 158° waargenomen en evenmin een diaminopyridine.

De inwerking van natriumamide op pyridine kan dus blijkbaar tot het ontstaan van verschillende stoffen aanleiding geven. Wij hebben niet kunnen vinden waarom met sommige natriumamide-preparaten geen aminopyridine werd gevormd. Toevoeging van kleine hoeveelheden water of vrij natrium had hierop geen invloed. Wij hebben ook nog natrium op een mengsel van pyridine en toluol laten inwerken, zoowel bij gewone temperatuur als bij kooktemperatuur. In dit geval ontstond een taaie amorfe massa, onoplosbaar in water en in organische oplosmiddelen oplosbaar in zuren. Door extraheeren met ether konden wij uit deze amorfe massa slechts een geringe hoeveelheid γ-γ-dipyridyl isoleeren. Dit resultaat komt overeen met de reeds oude opgaven van ANDERSON.

De vorming van de belangrijke hoeveelheden γ-γ-dipyriyl bij onze amideering, schijnt dus niet samen te hangen met een eventueel gehalte aan natrium in het gebruikte natriumamide-preparaat.

Daar aminopyridine vergelijkbaar schijnt met aniline, hebben wij de inwerking van oxydatiemiddelen op deze pyridinebase onderzocht. Hierover is, voor zoover wij weten, niets bekend.

Door bichromaat en verdund zwavelzuur wordt een verdunde oplossing van het aminopyridine bij gewone temperatuur slechts langzaam veranderd. Laat men het mengsel eenige dagen staan, dan wordt de vloeistof donker. Uit deze oplossing werd een amorfe groene stof geisoleerd, onoplosbaar in water, alkohol en aether, oplosbaar met smaragdgroene kleur in verdund zoutzuur. Bij indampen van het zoutzuur bleef een amorfe blauwe stof over. Bij 90° heeft de inwerking van zwavelzuur en bichromaat op aminopyridine heftiger plaats; hierbij ontstaan eveneens amorfe produkten. Bij deze proeven werd echter steeds een deel onveranderd aminopyridine teruggevonden.

De inwerking van kaliumbichromaat in zure oplossing op deze base verloopt dus veel minder snel dan bij aniline.

Geheel anders verloopt de inwerking van kaliumpermanganaat. In zure oplossing wordt aminopyridine door permanganaat snel veranderd; na eenige minuten is al het permanganaat verdwenen. Voegt men aan een verdunde oplossing van aminopyridine een ver-

dunde permanganaatoplossing toe, die soda bevat, dan heeft een langzame inwerking plaats. Voegt men echter aan een verdunde oplossing van aminopyridine eerst een neutrale permanganaat-oplossing toe en daarna eenige druppels 10°/₀ natriumhydroxide, dan ziet men onmiddellijk een kleuromslag. Gaat men uit van een 0.1 °/₀ oplossing van aminopyridine, dan kleurt de vloeistof zich eerst donker violet, dan zuiver blauw, na eenige minuten is de kleur smaragd-groen geworden. Deze groene kleur verandert niet meer als er geen overmaat van permanganaat aanwezig is. Is de oplossing van het aminopyridine wat geconcentreerder, dan ontstaat na een voorbijgaande donkerkleuring dadelijk de groene kleur.

Deze reaktie is kenmerkend voor het aminopyridine en zeer gevoelig. Bij acetylaminopyridine komt deze kleurreactie bij gewone temperatuur pas na eenige uren, spoedig echter bij koken.

Of hierbij primair de acetylrest afgesplitst wordt, hebben wij nog niet onderzocht.

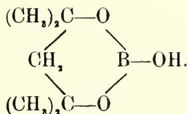
Een meer uitvoeriger mededeeling over de hier in 't kort vermelde waarnemingen, zal in het Recueil des Travaux chimiques worden gepubliceerd.

Scheikunde. — J. BÖESEKEN: *„De valentie van het borium".*

Bij de beteekenis, die de complexe organische boorzuurverbindingen allengs hebben verworven voor de bepaling van de samenstelling van een aantal organische verbindingen en voor de kennis van de configuratie en van den bewegingstoestand van de molekulen in de ruimte, werd het als een ernstige leemte gevoeld, dat het bestaan dier complexe verbindingen tot nog toe uitsluitend langs indirecten weg was afgeleid, zonder dat men er in geslaagd was een verbinding af te zonderen, waarvan de samenstelling volledig opgehelderd was.

Wel waren wij er reeds eenige jaren geleden in geslaagd [1]) eenige goed krystalliseerende zouten te verkrijgen van het pyrocatechineboorzuur, maar deze waren schijnbaar zoo ingewikkeld opgebouwd, dat er geen juiste voorstelling van hun samenstelling uit kon worden afgeleid.

Nu wilde het toeval, dat de heer HERMANS [2]), die zich met het onderzoek van de evenwichten in het stelsel glycol + aceton $\gtrless$ glycol-aceton + H_2O bezighield en daarbij ook het gedrag van deze glycolen tegenover boorzuur onderzocht, een fraai krystalliseerende verbinding verkreeg uit het tetramethylpropaandiol 1.3 en boorzuur, waaraan volgens analyse en eigenschappen onderstaande cyclische samenstelling toekwam:



Deze verbinding met een fijne safraangeur was, tegen onze verwachting in, ternauwernood zuur, in ieder geval minder zuur dan het boorzuur zelf, daar een oplossing dezer stof een geringer geleidingsvermogen had, terwijl door vriespuntsbepalingen kon uitgemaakt worden, dat ze in waterige oplossingen niet geheel in haar componenten gesplitst was.

Het vinden van deze verbinding maakte een hernieuwd onderzoek van de boropyrocatechaten noodzakelijk.

---

[1]) Recueil **37**, 184 (1917).

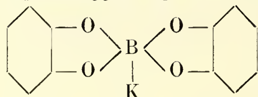
[2]) Zie mededeeling blz. 626 van dit Deel der Verslagen.

De Heer HERMANS, die dit onderzoek ter hand nam (zie mededeeling blz. 626), slaagde er spoedig in de samenstelling dezer verbindingen op te helderen.

Aan het fraai krystalliseerende kaliumzout komt de empyrische formule $KBO_4(C_6H_4)_2$ toe, het onontleed vluchtige ammonium-zout is $NH_4BO_4(C_6H_4)_2$, het aniline zout $C_6H_5NH_2HBO_4(C_6H_4)_2$ waaruit, door voorzichtige verhitting in vacuo, het vrije zuur $HBO_4(C_6H_4)_2$ (bereid en geanalyseerd door den Heer MEULENHOFF) werd gewonnen.

Er zijn dus twee pyrocatechineresten gebonden aan het borium-atoom, waarbij een *geheel nieuw type van verbindingen ontstaat*, aangezien het kaliumzout ternauwernood alkalisch reageert en zooals nu reeds lang bekend is, de relatief sterk zure natuur der waterstofverbinding zich in waterige oplossing door de verhooging van het geleidingsvermogen aankondigt.

Met het oog op de empirische samenstelling en deze wijziging van eigenschappen ligt de onderstaande structuurformule voor de hand,



waarbij wij ons moeten voorstellen, dat door binding van het vierde zuurstofatoom aan het borium het anion is ontstaan van een relatief krachtig zuur. Het zuur wordt door water ten deele gehydrolyseerd, maar is in watervrijen toestand onontleed te sublimeeren. Het anion zal ook in zijn ruimtelijken bouw een tegenhanger zijn van het kation der ammoniumverbindingen; de vier O atomen zullen liggen in de hoekpunten van een tetraeder en de beide benzolringen staan dan loodrecht op elkander.

De ontdekking van dit type van boriumverbindingen brengt nu licht in de samenstelling van een groot aantal andere boriumverbindingen en geeft zijdelings een krachtigen steun aan de recente beschouwingen over den atoombouw in het algemeen. Wij moeten daartoe met een enkel woord ingaan op het atoommodel van LEWIS [1]) en LANGMUIR [2]) en op het natuurlijke systeem van elementen volgens KOSSEL [3]).

Zeer vereenvoudigd en eenigszins gewijzigd [4]) komen deze hypothesen op het volgende neer:

Het atoom wordt aangenomen te zijn een positieve kern met

[1]) G. N. LEWIS. Journ. Am. Ch. Soc. **38** 762 (1916).

[2]) IRVING LANGMUIR ibid **41** 868 (1919) en **42**, 274 (1920).

[3]) Ann. der Physik **49** 229 (1916).

[4]) Ik vestig er hier met nadruk de aandacht op, dat ik deze beschouwingen uitsluitend wil toepassen op de *eerste* periode van het systeem, daar ik de atomen van de tweede periode reeds te ingewikkeld acht om aan de eenvoudige postulaten te voldoen.

verschillende schalen van electronen er om heen, waarbij het aantal electronen gelijk moet zijn aan de overmaat van protonen van de kern. In de buitenste schaal bevinden zich de electronen, die min of meer gemakkelijk verschoven en zelfs verwijderd kunnen worden, terwijl ook electronen van andere atomen in die buitenste schaal kunnen dringen.

Verder bestaat een algemeen streven om in die buitenste schaal acht electronen (een *octet*) te verzamelen, omdat dit vermoedelijk een zeer stabielen toestand dezer electronen vertegenwoordigt. Wij treffen deze constellatie in de edele gassen aan, die geen chemische affiniteit bezitten. Alleen het helium heeft in zijn buitenste schaal slechts twee electronen en vormt met de kern blijkbaar een buitengewoon stabiel geheel.

De eenwaardige metalen hebben slechts één electron in hun buitenste schaal en zullen dit gemakkelijk afsplitsen om op deze wijze in den toestand van het nulwaardige element over te gaan, dat in rang één nummer lager staat; de elementen uit de zevende groep, de halogenen, bevatten zeven electronen in de buitenste schaal en zullen neiging hebben één electron op te nemen, om daarmede in den toestand van het nulwaardige element over te gaan, dat in rang één nummer hooger staat.

Zoo zal bij de vereeniging van Li en F een uiterst stabiele stof van het type Helium-Neon ontstaan, met dien verstande, dat er een zeer krachtig electrisch veld tusschen die atomen bestaat, hetgeen bij de edele gassen ontbreekt.

Kossel heeft dit soort bindingen aangeduid met den naam *hetero-polair*, zij bestaan tusschen alle metallische elementen eenerzijds en de niet-metallische anderzijds. Is het electron van het metaal getreden in de schaal van het niet-metaal, dan heeft dit voor het metaal-ion een zelfde waarde gekregen als de zeven reeds aanwezige, hetgeen beteekent, dat het metaal-ion niet meer aan een bepaalde plaats in het molekuul gebonden is, het kan zich tegenover elk der aanwezige electronen stellen.

Neemt het aantal electronen in de buitenste schaal toe, resp. af, dan treden zij eenerzijds niet zoo gemakkelijk meer geheel naar buiten, anderzijds is het vermogen om vreemde electronen geheel op te nemen verminderd, het komt dan tot eeu wederzijdsche doordringing der beide schalen, waarbij van elk der atomen één electron tot een tweetal in het gemeenschappelijk schaaldeel samentreft.

Dit is de *homöopolaire* binding volgens Kossel, waarbij de beide atomen op een zeer bepaalde plaats gebonden zijn. De hetero-polaire of kortweg *polaire* binding geeft het aanzijn aan molekulen, die

bijv. in waterige oplossing den electrischen stroom geleiden; de homöo- of *niet-polaire* binding treffen wij aan in stoffen, die den electrischen stroom niet geleiden.

Als type van de eerste kunnen de alkali-halogeniden, van de tweede de organische verbindingen, maar ook water, boriumchloride, enz. dienst doen.

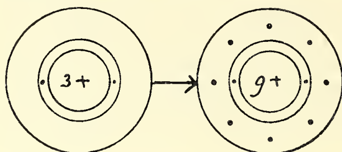


Fig. 1*a*.
Lithiumfluoride.

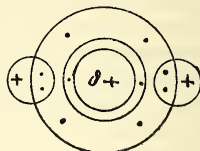


Fig. 1*b*.
Water.

Bij de polaire binding denken wij ons de atomen gescheiden, bij de niet-polaire doordringen zij elkander op bepaalde plaatsen.

Er is nu nog een derde soort binding, die zich bij de niet-polaire aansluit en er slechts formeel, niet in wezen, van te onderscheiden is.

Uit het symbool voor water ziet men, dat het zuurstofatoom nog twee paar elektronen in de buitenste schaal heeft. Deze geven aan dit molekuul het vermogen om zich te verbinden met andere molekulen en vooral met degene, waarvan een der atomen in de buitenste schaal een paar electronen van het octet mist.

Zoo moeten wij ons voorstellen, dat metaal-atomen, die bij de zoutvorming hun electronen aan zuurresten hebben afgestaan, zich met watermolekulen kunnen verzadigen en aldus gehydrateerde metaalionen vormen. Deze soort niet-polaire binding is degene, die men meende, dat door nevenvalenties tot stand kwam en welke nu verklaard wordt uit het streven om acht (of somtijds meer) electronen in de buitenschaal te verzamelen.

Het is gemakkelijk in te zien, dat ammoniak, hoewel een verzadigde verbinding, zich, dank zij het paar vrije electronen in de buitenschaal, nog met tal van stoffen kan vereenigen. Al deze bindingen zijn van volkomen dezelfde natuur als degene, die door de hoofdvalenties tot stand komen. Door het indringen dezer ammoniak-molekulen in het metaalatoom, krijgt dit dikwijls een sterker electro-positief karakter.

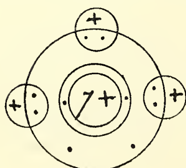


Fig. 2.
Ammoniak.

Dat deze binding inderdaad aan een bepaalde plaats van het

molekuul is gebonden, volgt uit het onderzoek van MEISENHEIMER[1]), waarbij het hem gelukt is, het methylaethylanilineoxyde in zijn optische antipoden te splitsen. De vier niet-polaire bindingen, waar-

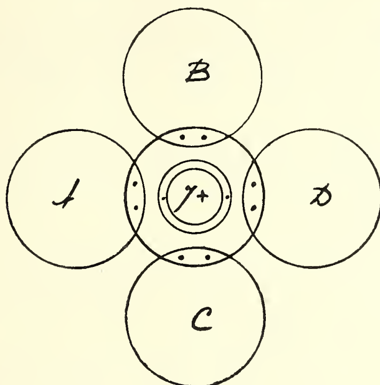


Fig. 3.
A = phenyl, B = methyl, C = aethyl, D = zuurstof.
Methylaethylphenylammoniumoxyd.

onder die, waar de stikstof met zijn vrije electronen in de buitenschaal van de zuurstof gedrongen is, plaatsen zich in de hoekpunten van een tetraeder.

Wij vestigen er de aandacht op, dat de stikstof hier vierwaardig en de zuurstof éénwaardig fungeert.

Het ammoniak, hoewel 8 electronen in zijn buitenschaal hebbende, kan bepaalde andere atomen niet-polair binden, mits er eveneens een atoom tegenwoordig zij, dat het electron, dat nu te veel is (en derhalve uitgestooten wordt) kan opvangen.

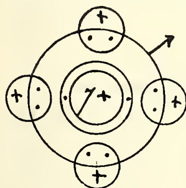


Fig. 4.
Ammoniumion.

Men kan dit ook zoo uitdrukken: ammoniak gaat bij de binding met een waterstof-atoom in den positieven ion-toestand over, of wel: ammoniak kan alleen nog een waterstof-*ion* opnemen, daar het met electronen verzadigd is. Hier wordt de stikstof niet vierwaardig, maar vijfwaardig. Toch heeft deze vijfde waardigheid een ander karakter, zij geeft aanleiding tot een polaire binding.

Het is juist dit vermogen, waardoor een groot

[1]) Berichte 41, 3967 (1908).

aantal atomen, die van huis uit een electronegatief karakter hebben, toch de eigenschap verwerven van een alkali-metaal, wij denken slechts aan jodium en zwavel.

Wij kunnen nu deze beschouwingen toepassen op het borium-atoom en vragen ons in de eerste plaats af van welke natuur de bindingen in de eenvoudige derivaten van dit element zijn. Ter beantwoording dezer vraag leenen zich de halogeenverbindingen het best.

Deze hebben BX_3 tot samenstelling en bezitten geheel het karakter van zuurchloriden en niet van zouten. De drie electronen in de buitenschaal worden dus niet afgestaan, daar zelfs de fluoriumatomen niet-polair gebonden zijn.

In deze verbindingen heeft het borium slechts zes electronen in de buitenschaal; zij zullen dus in sommige opzichten een onverzadigd karakter hebben. Inderdaad kunnen deze halogeenverbindingen zich op twee wijzen verzadigen.

De *eerste* wijze en oudst bekende, die door WERNER tot op zekere hoogte reeds verklaard is, betreft het opnemen van een molekuul HF. Er ontstaat dan bijv. HBF_4, een éénbasisch zuur. Men kan nu aannemen, dat een vierde atoom F niet-polair gebonden wordt, hetgeen echter niet mogelijk is, daar het borium geen vrij electron meer

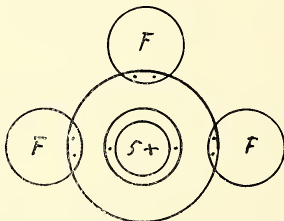


Fig. 5.
Boriumfluoride.

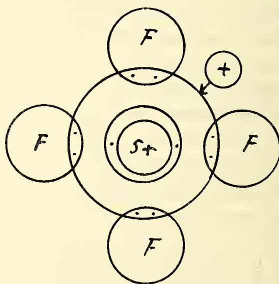


Fig. 6.
Boorfluorwaterstofzuur.

bezit, tenzij tegelijkertijd een electron (van de H) wordt opgenomen en de groep BF_4 derhalve in den negatieven ion-toestand overgaat.

Men kan ook zeggen, dat het polair-gebonden HF-molekuul met twee der electronen van het fluoriumatoom in de schaal van het borium duikt, waarbij nu de geheele BF_4-groep tot negatief ion wordt.

Voor het H-ion is het volkomen onverschillig of het afgestane electron aan één der vier fluorium-atomen buiten of in de schaal

van het borium zit; als ion heeft het geen vaste plaats in het molekuul en kan om het geheele complex heen zwerven.

Met het oog op de éénwaardigheid van het fluorium en van het complex mag het borium vijfwaardig aangenomen worden met evenveel recht als de stikstof in de ammonium-verbindingen.

De *tweede* wijze, waarop het boriumfluoride zijn electronen kan aanvullen is: zich te vereenigen met molekulen, die in de buitenschaal van één hunner atomen een tweetal electronen beschikbaar hebben, zonder dat dit tot ionisatie aanleiding behoeft te geven.

Zoo vormt BF_3 met PB_3 en met ammonia stevige verbindingen,

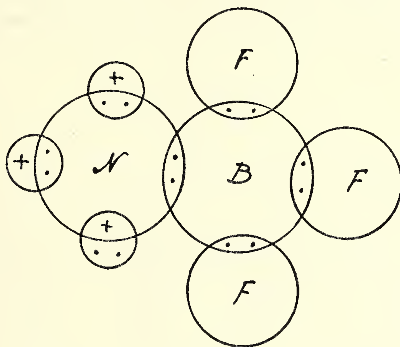


Fig. 7.
Boorfluoride-ammoniak.

waarvan de laatste onontleed kan distilleeren. Hun samenstelling kan voorgesteld worden door bovenstaand vereenvoudigd symbool; de twee electronen, die de N van de ammoniak over heeft zijn in de bolschaal van het borium gedrongen, aldus een niet-polaire binding vormende. Beide atomen hebben acht electronen in die schaal en zijn wederzijds verzadigd.

Het is aan geen twijfel onderhevig, dat wanneer de H-atomen aan de N vervangen zijn door verschillende groepen, er een stof moet ontstaan, die in haar optische antipoden te splitsen is [1]).

Wat de waardigheid van het borium aangaat, mogen wij deze evenals van de stikstof op *vier* stellen, daar er geen reden is om

---

[1]) Er moge terloops opgemerkt worden, dat de samenstelling der additie-produkten van $AlCl_3$ met een aantal organische en anorganische verbindingen geheel onder hetzelfde gezichtspunt kan worden gebracht.

de binding tusschen de N en het B van anderen aard aan te nemen dan die tusschen het B en het F (resp. tusschen de N en de H).

Wenden wij ons nu tot de complexe boorzuurverbindingen. Het zeer zwakke, vluchtige boorzuur zelf is, ten minste grootendeels, een derivaat van het driewaardige borium, waarbij alle bindingen niet-polair zijn. Een zeer gering gedeelte zal in waterige oplossing een afgeleide zijn van het vijfwaardige borium, waarbij één der bindingen polair is (z. o.).

De niet-zure complexen sluiten zich hierbij aan, terwijl de zure, die gevormd worden met de polyhydroxyverbindingen, waarvan de hydroxylgroepen gunstig gelegen zijn, afgeleiden zijn van het vijfwaardige element. Kiezen wij als voorbeeld het kaliumboropyrocatechaat.

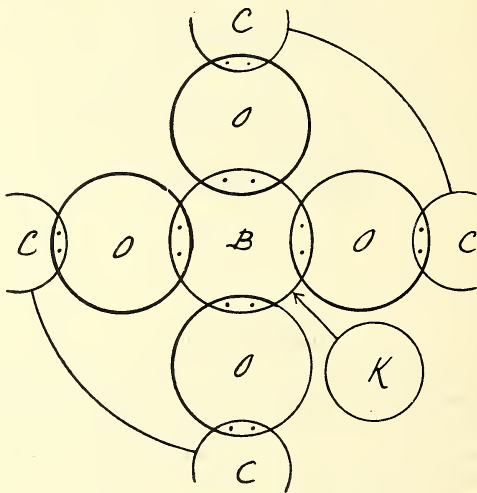


Fig 9.
Kaliumboropyrocatechaat.

De vier zuurstofatomen der beide pyrocatechineresten zijn aan het boriumatoom gebonden. Dit kan echter eerst gebeuren, wanneer één electron van een metaal of van een H-atoom aan het complex is afgestaan. Is dit eenmaal voltrokken, dan is het voor het kalium (of H)-ion onverschillig, waar zich dit electron op het complex bevindt; met het oog op de vierwaardigheid van de koolstof, van de tweewaardigheid van de zuurstof en van de éénwaardigheid van

het complex, mag hier het borium vijfwaardig aangenomen worden; één dezer bindingen is dan polair.

De vier niet-polaire bindingen zullen zich, evenals bij het koolstof-atoom tetraedrisch groepeeren, zoodat wij reeds bij monoderivaten van het pyrocatechine optische activiteit mogen verwachten. Daar deze complexe boorzuurverbindingen in waterige oplossing steeds min of meer gehydrolyseerd zijn, zal de splitsing in optische antipoden bezwaarlijk zijn.

In het algemeen zal zich het negatieve ion vooral gemakkelijk vormen:

1°. Wanneer de hydroxylgroepen der polyalkoholen gunstig gesitueerd zijn.

2°. Wanneer de organische resten een electronegatief karakter dragen.

3°. Wanneer het andere atoom gemakkelijk een electron afstaat.

1°. De onderzoekingen over de complexe boorzuurverbindingen der laatste 10 jaren hebben bewezen, dat de stoffen met een uitgesproken zuur karakter uit nauwelijks zure verbindingen zich vooral dan gemakkelijk vormen, wanneer de hydroxylgroepen met de daaraan gebonden C-atomen in één vlak gelegen zijn. Men mag wel aannemen, dat de eerste phase de vorming zal zijn van het derivaat van het driewaardige borium. Ontmoet dit complex een tweede molekuul der organische verbinding, dan zal de onverzadigdheid van het borium met de gunstige constellatie van den polyalkohol samenwerken om het zeer evenwichtige derivaat van het vijfwaardige borium te doen ontstaan.

2°. Treft deze gunstige situatie der hydroxylgroep samen met sterk electro-affine eigenschappen van de polyoxyverbindingen, zooals van α-hydroxyzuren en aromatische orthohydroxyzuren, dan zullen deze vijfwaardige boorzuurverbindingen uiterst gemakkelijk gevormd worden. Inderdaad is de Heer HERMANS er in geslaagd (z. med. blz. 626) dit voor het borodicitroenzuur te bewijzen en heeft hij de samenstelling van het reeds bekende borodisalicylzuurzink onder dit gezichtspunt kunnen vaststellen.

3°. Het was te verwachten, dat vooral de alkalizouten dezer complexe zuren zouden kunnen worden geïsoleerd, omdat de complexen alleen bestaanbaar zijn onder opneming van een electron en dit door een alkali-metaal gemakkelijk wordt afgegeven. Wij hebben hier met denzelfden invloed te maken, die het metaalatoom in het algemeen op de bestendigheid van de zuurrest uitoefent, waardoor het mogelijk

is zouten te verkrijgen, waarvan het bijbehoorend zuur onbestendig en zelfs onbekend is.

Deze laatste omstandigheid maakt het ook wenschelijk het metaalatoom te schrijven naast het atoom, waaraan het het electron heeft afgegeven, al wordt in werkelijkheid het geheele complex een lading rijker en schijnt het dus in zekeren zin onverschillig, waar men dit metaalatoom plaatst, daar het toch als ion aan geen vaste plaats gebonden is [1]).

Wij zijn nu in staat om eenige orde te scheppen in de anorganische afgeleiden van het borium.

Het vluchtige boorzuur en zijn esters zijn, zooals boven opgemerkt, derivaten van het driewaardige borium en als zoodanig eenigermate onverzadigd. Het zal trachten door complexvorming het ontbrekende aan te vullen.

De onderzoekingen van AUERBACH [2]) hebben doen zien, dat een ontoereikende hoeveelheid van een basis zich zoodanig tusschen boorzuur en arsenigzuur verdeelt, dat er veel meer boraat gevormd wordt dan volgens de dissociatie-constante van het boorzuur te verwachten was. Er moeten zich complexen vormen, die veel sterker zuur zijn dan het boorzuur in verdunde waterige oplossing.

De toegevoegde bases doen dus krachtens 3° de hoeveelheid polyboorzuur-ion toenemen.

Dit wordt bevestigd door een onderzoek van P. MÜLLER [3]), die uit een mengsel van boraat met boorzuur met amylalkohol zeer weinig boorzuur kon uitschudden, hoewel het vrije zuur hierin gemakkelijk oplost, blijkbaar omdat het boorzuur onder vorming van polyboraten tengevolge der bovengenoemde kation-werking was vastgelegd.

Deze sterkere polyboorzuren zullen derivaten zijn van het pentavalente borium en de metaalatomen, die dit verschijnsel bevorderen, geve men daarom in het symbool een plaats naast het boriumatoom.

Aan de *metaboraten* komt dan de samenstelling $M(BO_2)$ toe, *borax*

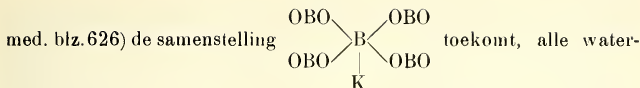
```
                      /O—B—O\
                     /   |   \
heeft tot formule: OB<   O    >BO , terwijl aan het uit mieren-
                   |  \   |   /  |
                   Na  \O—B—O/   Na
```

zuur fraai kristalliseerende *kaliumpentaboraat* KB_5O_8 (zie HERMANS

[1]) Dat dit niet geheel onverschillig is, moge blijken uit het verschillend gedrag van $AgNO_2$ en KNO_2 resp. AgCN en KCN tegenover alkyljodiden, waarover later.

[2]) Zeitschr. anorg, Ch. **37** 353.

[3]) ABEGG Handbuch III. I p. 32 (1905).

med. blz. 626) de samenstelling  toekomt, alle watervrij gedacht.

Er worden een groot aantal polyboraten beschreven, hun configuratie kan onder de voorwaarde dat het aantal vijfwaardige boriumatomen gelijk genomen worde aan het aantal positieve metaalvalenties, gemakkelijk worden opgesteld.

Het *boorzuuranhydride* onderscheidt zich van het boorzuur door zijn geringe vluchtigheid; hierin ligt voldoende grond om deze stof sterk gepolymeriseerd aan te nemen. Dit nu is wellicht te verklaren uit de neiging van de boriumatomen van het ééne molekuul om met electronenparen van de zuurstofatomen van andere molekulen nietpolaire bindingen aan te gaan. Men kan zich van dit polymeer een beeld vormen door de in ringvorm gearrangeerde anhydride-molekulen tot kolommen opgebouwd te denken, waarbij afwisselend de zuurstofatomen in de buitenschalen der boriumatomen zijn gedrongen en aldus het „octet" helpen voltooien. Er blijven aan de zuurstofatomen genoeg vrije electronen over, om de gemakkelijke hydratatie tot boorzuur begrijpelijk te achten.

De *boorwaterstofverbindingen.* Uit de plaats van het borium in het systeem was te verwachten, dat de affiniteit voor de H gering zou zijn. Inderdaad is door de fraaie onderzoekingen van STOCK en zijn leerlingen [1]) bewezen, dat deze verbindingen uit het magnesiumboride in zeer geringe hoeveelheden ontstaan en zeer labiel zijn. Er werden aanvankelijk afgezonderd B_2H_6 en B_4H_{10} als gasvormige en later nog het B_5H_9 naast hoogere boorwaterstoffen. STOCK meent het borium in deze verbindingen *vier*waardig aan te moeten nemen.

Hij trachtte daarom halogeenboriumverbindingen BX_4 te bereiden, waarin hij niet slaagde, hetgeen dan ook met het oog op hetgeen voorafgaat niet te verwonderen is; een dergelijke combinatie is alleen te verwezenlijken, wanneer tegelijkertijd een electron wordt opgenomen.

Het door hem verkregen B_2H_6 is niet noodzakelijk een derivaat van het vierwaardige borium; het BH_3, dat krachtens de trivalentie van het borium zou moeten ontstaan, is blijkbaar zoo onbestendig, dat twee molekulen elkander doordringen, waarbij echter één der H-atomen min of meer in den ion-toestand moet overgaan. Inderdaad wordt het onmiddellijk door KOH onder vorming van $KBOH_3$ (ver-

[1]) Berichte **54** A 142—158 (1921).

moedelijk een mengsel of combinatie van $KBOH_2$ en $KBOH_4$) en H_2 opgenomen. Het is derhalve een verbinding met drie- en vijfwaardig borium, die daardoor den schijn wekt een afgeleide te zijn van het vierwaardige element. (zie nevenstaand symbool).

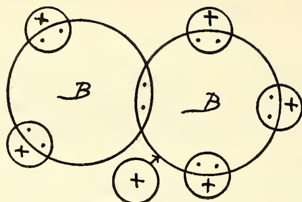


Fig. 10. Boorwaterstof.

De tweede gasvormige boorwaterstof B_4H_{10} behoeft al evenmin een vierwaardig borium te bezitten. Hierin kunnen twee BH_2 groepen middenstandig aan elkaar gebonden zijn, terwijl elk hunner een BH_3 groep draagt en daarenboven twee H-atomen in den kation-toestand zijn overgegaan, de rest vormt dus een tweewaardig anion. Het B_5H_9, dat daarenboven de stevigste boorwaterstof is[1], kan zeker niet uitsluitend uit vierwaardige boriumatomen bestaan. Neemt men aan, dat één der boriumatomen gebonden is aan vier BH_2 groepen, waarbij tegelijkertijd één electron met H-kern wordt opgenomen, dan is op elegante wijze de relatieve stevigheid en het feit verklaard, dat deze boorwaterstof zonder rest, blijkbaar onder zoutvorming, in KOH oplost. Haar formule is dus $H[B(BH_2)_4]$ met één vijfwaardig en vier driewaardige boriumatomen.

Bij de booralkylverbindingen is de overgang van een H-atoom in den iontoestand niet mogelijk: het $B(CH_3)_3$ is afgezonderd en van een polymerisatie tot $[B(CH_3)_3]_2$ is niets waargenomen — ook het boortriphenyl is onlangs bereid.

Dat de booralkylverbindingen zich met ammoniak kunnen vereenigen[2]) is geheel te verklaren als bij het BF_3 (zie p. 594), in deze niet-polair gebonden molekulen is voldoende reden om het borium evenals de stikstof vierwaardig aan te nemen.

Boorstikstof BN. Deze stof, die onder sterke warmte-ontwikkeling ontstaat en een wit poeder vormt, dat tot nog toe niet gesmolten is kunnen worden en tegen de inwerking van lucht ook bij hooge temperatuur zeer resistent is, zoodat men het als materiaal voor vuurvaste kroezen heeft voorgeslagen, is uit het oogpunt van de hier ontwikkelde beschouwingen zeer belangwekkend. Schijnbaar is volledig aan den eisch der valentie voldaan daar de driewaardige

[1]) Berichte **54** A 155 (1922).

[2]) Berichte **54** B 531 (1922). De ammoniak-verbinding van het boortrimethyl is een vluchtige goed kristalliseerende verbinding, veel bestendiger aan de lucht dan het $B(CH_3)_3$ zelf.

stikstof met het driewaardige borium is verbonden. Let men echter op de eigenschappen van de stikstofverbindingen van andere lichte elementen, zooals cyaangas, halogeenstikstofverbindingen enz. dan moet men de boorstikstof in ieder geval zeer sterk gepolymeriseerd aannemen.

Denkt men zich nu elk stikstofatoom omringd door drie boriumatomen en deze weer elk gebonden aan drie stikstofatomen dan blijven van elk stikstofatoom twee electronen in de buitenste schaal voor een niet-polaire binding disponibel. Omgekeerd kan elk boriumatoom met een electronenpaar worden aangevuld. Deze wederzijdsche verzadiging is hier nu in hooge mate waarschijnlijk, omdat daarbij tevens een bij uitstek stabiele structuur kan bereikt worden, nml. die van de koolstof in den diamant. De eigenschappen van de boorstikstof doen in ieder geval een zeer stevige configuratie vermoeden. Mocht het gelukken haar tot krystallisatie te brengen dan mag een stof met een sterk lichtbrekingsvermogen en een groote hardheid verwacht worden en een nog aanzienlijker resistentie tegen uitwendige invloeden dan het tot nog toe bekende amorphe produkt.

Het verschil met de bindingswijze van de koolstof in diamant ligt hierin, dat één der bindingen op het oogenblik harer vorming niet geheel gelijk is aan de andere; bedenkt men echter, dat dit verschil, nadat de beide elementen zich verbonden hebben verdwenen is, zoodat onmogelijk meer uit te maken is, welke van de vier die bijzondere binding was, dan wettigt dit nog meer de verwachting, dat gekrystalliseerd boorstikstof het karakter van diamant zal hebben.

Men ziet bij deze voorstelling hoe het begrip der valentie gaat vervloeien. Het borium is meer dan driewaardig tegenover de stikstof, omdat het element iets mist en de stikstof is tegenover het borium meer dan driewaardig, omdat in de eenvoudige verbinding dit element iets te veel heeft. Beide verbonden maken zij daarom den indruk van twee vierwaardige elementen. De valentie maakt derhalve plaats voor het coördinatie-getal van Werner, waaraan door deze beschouwingen een vastere bodem wordt gegeven.

Mocht het blijken, bijv. uit het rönthgenogram, dat aan de Boorstikstof de diamant-structuur toekomt, dan is daarmede tevens bewezen, dat een onderscheiding in hoofd- en nevenvalenties niet rationeel is en vervangen moet worden door polaire en niet-polaire bindingen, waarbij de niet-polaire binding een band is tusschen twee atomen die, tengevolge van een onderlinge afstooting van meerdere zulke bindingen, zich op een bepaalde plaats in het molekuul bevindt, terwijl de polaire binding een band legt tusschen één der atomen en een rest, die dikwijls uit een veelvoud van atomen zal bestaan,

maar welke, ook wanneer ze uit slechts één atoom bestaat, niet aan een bepaalde plaats daarvan is vastgehecht.

Wat de overige boriumverbindingen betreft, wil ik nog de aandacht vestigen op additioneele verbindingen van de boorzure esters met alkoholaten, bijv. $Na[B(OCH_3)_4]$, die in absoluut alkoholische oplossing geheel het karakter van zouten bezitten — door water worden ze ontleed.

Het borium is niet-polair aan de vier éénwaardige OCH_3-groepen gebonden, hetgeen niet anders mogelijk is dan doordat het complex één electron heeft opgenomen.

Een zeer belangwekkende groep van verbindingen is gevonden door W. DILTHEY [1]). Hij vond, dat, wanneer in het BCl_3 twee chlooratomen door acetylacetonresten vervangen werden, het derde chlooratoom het karakter kreeg van een anion en dus de rest van een

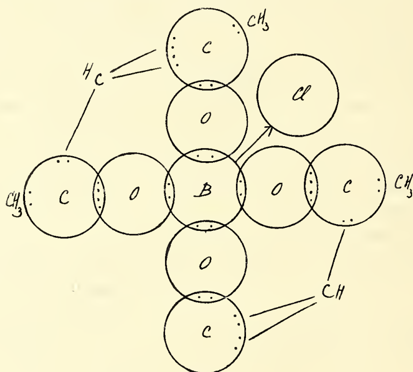


Fig. 11.
Boriumdiacetylacetonchloride.

kation. Hij noemt deze stoffen terecht *boroniumverbindingen*: de boven ontwikkelde beschouwingen geven een bevredigende verklaring van het verschijnsel. De beide acetylacetonresten hebben als enol twee der chlooratomen van het BCl_3 vervangen en zijn dan niet-polair aan het boriumatoom gebonden. De gunstige ligging der $C=O$-groepen ten opzichte van het boriumatoom veroorzaakt nu het indringen van telkens twee electronen van elk der zuurstofatomen in de buitenschaal van het borium, waarbij een niet-polaire-binding

[1]) Annalen **433**, 300 (1906).

ontstaat, dit is echter alleen mogelijk, wanneer tegelijkertijd het derde chloor-atoom, hetgeen aanvankelijk niet-polair gebonden was, in den (polair gebonden) aniontoestand overgaat en dus het boriumcomplex een kation wordt.

Ik behoef er gewis niet den nadruk op te leggen, dat met het bovenstaande slechts een schets is gegeven. Het scheen mij echter wenschelijk de hypothesen van KOSSEL en van LEWIS-LANGMUIR aan het eenvoudigste atoom, dat zoowel polair als niet-polair aan andere atomen gebonden kan zijn, te toetsen.

Hier is n.l. te verwachten, dat de complexe verbindingen het minst ingewikkeld zullen zijn opgebouwd.

Bij de elementen van de tweede periode, b.v. Al, Si en S, treden, blijkens het bestaan van verbindingen, zooals $Na_3 AlF_6$, $K_2 Si F_6$ en de afgeleide van de zeswaardige zwavel, verwikkelingen op. In verband met het bovenstaande zoude men moeten aannemen, dat deze atomen *zes* paar electronen in hun buitenschaal trachten te verzamelen, hetgeen dan wellicht zou moeten worden toegeschreven aan den invloed van de electronen van de eerste bolschaal op die van de tweede. Vóórdat men hier nader op kan ingaan dienen de verschijnselen bij de eenvoudigste elementen eerst tot meerdere klaarheid gebracht te zijn.

Het is bij het borium wel duidelijk, dat bij het aangaan van verbindingen electronen-*paren* een belangrijke rol spelen en dat met name de niet-polaire binding, d. w. z. de niet electrisch geleidende door zulke paren wordt bewerkt. Overweegt men vervolgens, dat de laatste soort bindingen veel minder reactief is dan de eerste, dan ligt het voor de hand te vermoeden, dat de tegenstelling van polaire en niet-polaire binding bestaat in een grootere geslotenheid van de laatste. Men zou de niet-polaire binding kunnen vergelijken met een goed verankerde electromagneet of een toroide, terwijl bij de polaire binding het anker verwijderd of de toroide geopend is.

Een dergelijk beeld zou men kunnen aanwenden voor de werking van katalysatoren, waarbij eveneens aangenomen wordt, dat gesloten bindingen geopend worden, waardoor bij botsingen met andere molekulen een grootere kans tot omlegging ontstaat.

Delft, Dec. 1922.

Scheikunde. — ERNST COHEN en J. C. VAN DEN BOSCH: *„Oplosbaarheidsbepaling bij hoogen druk door elektrische weerstandsmeting".*

INLEIDING.

Terwijl een twaalftal jaren geleden het bepalen der oplosbaarheid van stoffen bij hoogen druk een onopgelost probleem was, zijn sinds dien een drietal methoden uitgewerkt [1]), die ons in staat stellen die grootheid te meten met dezelfde nauwkeurigheid als bij één atmospheer.

In de volgende regels zullen wij zeer in het kort eene nieuwe methode beschrijven, waarbij het meten van den elektrischen weerstand der verzadigde oplossing tot kennis der gezochte oplosbaarheid leidt.

A. BEGINSEL DER METHODE.

1. Het principe der nieuwe methode laat zich het eenvoudigst beschrijven aan de hand van een bepaald voorbeeld.

Gevraagd worde de oplosbaarheid van Tl_2SO_4 in water te bepalen bij 30°.00 C. en 1500 atm.

Men bepaalt bij die temperatuur en 1500 atm. $\frac{1}{W}$ als functie van C. ($W =$ weerstand der oplossing, C koncentratie, d. w. z. aantal grammen Tl_2SO_4 in 100 gr. der verzadigde oplossing).

Aldus ontstaat eene vergelijking van den vorm

$$\frac{1}{W} = a + bC + dC^2 + eC^3.$$

De koëfficiënten van C worden volgens de methode der kleinste quadraten uit een aantal (6 of meer) metingen berekend.

Indien men in die vergelijking den weerstand der bij 30°.00 C.

[1]) ERNST COHEN en L. R. SINNIGE, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909).
ERNST COHEN, KATSUJI INOUYE en C. EUWEN, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1910).
H. F. SILL, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916).
ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speciaal aldaar pag. 413 vv.
ERNST COHEN en L. R. SINNIGE, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 102 (1909).

en 1500 atm. *verzadigde* oplossing substitueert, wordt hare koncentratie *C*, die wij wenschen te bepalen, bekend.

2. Om nu dien weerstand te vinden, gaat men als volgt te werk: Men meet den weerstand van eene bij 30°.00 C. en 1500 atm. *oververzadigde* oplossing. Zij wordt bereid door een gewogen hoeveelheid Tl_2SO_4 in een eveneens gewogen hoeveelheid water, die samen een bij 30°.00 C. en 1500 atm. *oververzadigde* oplossing zouden leveren, in het gebruikte weerstandsvat *geheel* in oplossing te brengen bij hoogeren druk (b.v. 1800 atm.) en daarna *zonder* schudden langzaam den druk te verminderen tot 1500 atm. Blijkt nu na eenigen tijd, dat de weerstand dier oplossing konstant blijft, dan is dit een bewijs, dat kristallisatie niet is ingetreden. Wordt nu de oplossing geschud, dan treedt na enkele uren verandering (vermeerdering) van den weerstand in, doordien de overmaat zout uitkristalliseert. Na voortgezet schudden wordt hij konstant. Deze weerstand is die der bij 30°.00 C. en 1500 atm. *verzadigde* oplossing indien men er n.l. voor heeft zorg gedragen, dat de hoeveelheid „Bodenkörper", die zich thans heeft kunnen vormen, niet storend werkt op de kapaciteit van het gebruikte weerstandsvat.

Door voorproeven wordt eens voor al bepaald, hoe groot het bedrag aan „Bodenkörper" is, dat zich in het gebruikte weerstandsvat mag afzetten, zonder storing te veroorzaken. Bij onze proeven bleek dit ± 80 mgr. te zijn.

3. Ten einde het oplossen eener derdemachtsvergelijking te ontgaan, werd *C* opgelost door voor twee waarden van *C*, die *zeer* dicht bij elkaar liggen, de bijbehoorende waarden van *W* uit de vergelijking te berekenen en voor de experimenteel gevonden waarde van *W der verzadigde* oplossing de bijbehoorende waarde van *C* door rechtlijnige interpolatie te berekenen.

B. De Apparatuur.

4. Terwijl wij voor de beschrijving van den gebruikten thermostaat (regeling der temperatuur binnen enkele duizendsten graden), den piëzostaat, de manometers, drukbalans en voor de thermometrie naar een vroegere mededeeling daaromtrent verwijzen [1]), behandelen wij de inrichting van de kompressie-bom (K.B.), het weerstandsvat, de algemeene monteering van den toestel, zoomede het apparaat ter weerstandsbepaling, meer in bizonderheden.

---

[1]) Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919).

1. *De Kompressiebom* (*K. B.*). (Zie Fig. 1.)

5. Twee evenwijdige, stalen cylinders A en A', 34,5 cm. lang met 6,3 cm. uitwendige doorsnede zijn 32,5 cm. diep uitgeboord. De doorsnede der boring bedraagt 2 cm. De beide cylinders zijn aan den bodem met elkaar verbonden door de 5 cm. lange buis B, welker boring 5 mm. bedraagt. Het geheel is versterkt met behulp van de massieve verbinding D, geschroefd in twee stalen ringen C en C', die de cylinders ongeveer te halver hoogte omgeven.

Fig. 1.

De ringen zijn met schroeven op de cylinders geklemd. D is tevens de as, om welke de geheele K. B. kan schommelen.

De beide cylinders A en A' kunnen worden gesloten met de konisch afgedraaide sluitstukken F en F', die met behulp der zware schroefkoppen E en E' op de cylinders kunnen worden gedrukt.

F en F' zijn doorboord. F heeft een kanaal G, dat aan de onderzijde konisch is verwijd. In die verwijding sluit een ebonieten stopje J, voorzien van twee fijne, konische boringen, door welke dun uitloopende, koperen staafjes zijn gestoken, die het weerstandsvat, dat later in de K. B. wordt geplaatst, met de elektrische meettoestellen buiten de bom in verbinding brengen. De staafjes staan door dunne koperdraadjes h_1 en h_2 met het weerstandsvat R in verbinding, aan de andere zijde met twee koperen blokjes op het ebonieten montuur L. In die blokjes zijn twee koperen stiften M_1 en M_2 geschroefd, welke de aan hun einden plat geslagen soldeerplaatsen i_1 en i_2 dragen.

Het sluitstuk F' is door middel van het koppelstuk H' verbonden met een stalen kapillair, die in den vorm van een horlogeveer is gewonden. Daardoor wordt het mogelijk de geheele K.B. in schommeling te brengen, terwijl zij, onder druk staande, aan den piëzostaat blijft verbonden. [1])

2. *Het Weerstandsvat.* (Zie Fig. 1.)

6. Dit vat behoort aan de volgende eischen te voldoen:

a. De stand der elektroden moet ook onder druk onveranderd blijven.

b. De afsluiting moet van dien aard zijn, dat de olie, die het omgeeft, ook onder druk niet met de elektroden in aanraking komt.

c. De kapaciteit van het vat moet, in verband met de afmetingen der elektroden, bij de uitersten van koncentratie der oplossingen niet buiten zekere grenzen geraken.

d. Daar de oplossingen met vaste stof worden geschud, moet, ten minste in één stand van de K. B., deze „Bodenkörper" zich geheel buiten de baan van den elektrischen stroom bevinden. Ook mogen de elektroden niet een ligplaats voor kristallen bieden.

e. Het weerstandsvat moet gemakkelijk kunnen worden gereinigd en gehanteerd. Het in Fig. 1 geteekende vat voldoet aan deze eischen.

---

[1]) Zie Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 385 (1919), speciaal aldaar blz. 417 §§ 49 vv.

7. De geplatineerde platina-elektroden e_1 en e_2 zijn om twee glazen buisjes gelegd en met dun platinadraad daarop geklemd. Die buisjes a_1 en a_2 zijn aan eene zijde gesloten en centrisch in het vaatje R vastgesmolten. De elektroden zijn bevestigd aan platinadraden, die door de buisjes a_1 en a_2 gaan en in de stiften g_1 en g_2 eindigen. De afstand tusschen de elektroden bedraagt 9 cm., de inwendige lengte van het weerstandsvat 17 cm., vermeerderd met de lengte van het buisje b (dat voor het vullen dient) tot aan de afsluiting p. De doorsnede van het vaatje bedraagt 1 cm. Ter hoogte van de elektroden is het eenigszins verwijd, ten einde te voorkomen, dat aanwezige „Bodenkörper" verstopping veroorzaakt. In de beide uiterste standen, die het vat tijdens het schudden in de K.B. inneemt, zakt de „Bodenkörper" geheel buiten de baan van den elektrischen stroom. Ook in het buisje b kan de vaste stof gemakkelijk heen en weer glijden. Tijdens de proef is b met een twee cm. lange prop van zuivere vaseline (CHESEBROUGH) gevuld. In verband met de kompressibiliteit der onderzochte oplossingen hebben wij de lengte voor b zoodanig gekozen, dat ook bij den hoogsten druk de vaselineprop v niet in het vat kon geraken.

Ten einde betere roering der vloeistof te verkrijgen, werd een klein platina-kogeltje in het weerstandsvat gebracht. Een kleine prop p van een stijf vaseline-paraffine mengsel voorkomt, dat dit kogeltje in de viskeuze prop v vast gaat zitten. Om de einden van het weerstandsvat zijn twee ebonieten, cylindervormige blokjes c en d vastgeklemd; twee stevige koperdraden f_1 en f_2 loopen door die blokjes heen, welke aan hun eene uiteinde aan de elektroden zijn verbonden, aan het andere aan de draadjes h_1 en h_2 kunnen worden gesoldeerd, wanneer men 't vat in de K. B. brengt. Daar de ebonieten blokjes c en d nagenoeg dezelfde doorsnede hebben als de boring der K.B., wordt ten gevolge hiervan het geheele weerstandsvat vertikaal in de K. B. gehouden en ligt daarin vast.

8. Aangezien de weerstand der oplossing ook tijdens het schommelen van de K.B. moest worden bepaald, was het noodig hiervoor een speciale inrichting te konstrueeren. (Zie Fig. 1). In het verlengde van de as D, om welke het schommelen der K.B. plaats vindt, is op een der ringen C een asje Q aangebracht, waarop, onderling van elkaar en van de as geïsoleerd, twee sektorvormige, plaatijzeren doosjes O_1 en O_2 zijn aangebracht, die geheel met kwik worden gevuld.

Deze doosjes zijn gesoldeerd aan de zware koperdraden Le_1 en Le_2 (Fig. 3).

In elk der doosjes slingert een geamalgameerde, koperen stift P_1 en P_2 (Fig. 1), die de beweging der K. B. meemaakt, daar ze door

middel van korte stukken sterkstroom-snoer N_1 en N_2 verbonden zijn met de soldeerplaatsen i_1 en i_2 van het sluitstuk *F*.

De zware koperdraden Le_1 en Le_2 loopen omhoog tot aan de stang *I* (Fig. 3), zijn hier horizontaal omgebogen en vastgeklemd in de ebonieten blokjes *Eb* (Fig. 2), van waar zij naar beneden loopen tot in de kwiknapjes *Kn*, die zich aan den houten wand van den thermostaat bevinden. Hierin eindigen ook de leidingen, welke naar de meetinrichting voeren. Bij het ophalen van de K. B. uit den thermostaat wordt hare verbinding met die leiding automatisch afgebroken, bij het plaatsen in den thermostaat eveneens automatisch hersteld.

3. *Algemeene Monteering van den Toestel.* (Zie Fig. 2 en 3.)

9. Een heetelucht-motor brengt het tandrad *U* in draaiïng (overbrenging met behulp van een fiets-ketting). De excentrisch daaraan bevestigde stang *RR* wordt dus periodiek op- en neerbewogen en neemt daarbij het stuk *R*, dat om de verbindingsbuis der beide helften van de K. B. grijpt, mede. Doordien de as *D* (Fig. 1) door de stang *P* (Fig. 3) wordt vastgehouden, ontstaat een schommelende beweging van de K.B. met inhoud. De schommeling heeft vier maal per minuut plaats, dag en nacht, en werd slechts afgebroken bij het meten van den weerstand van *over*verzadigde oplossingen. De stang *JPP* (Fig. 3) met de daaraan bevestigde K. B. hangt aan een staaldraad, die over twee rollen loopt en als tegenwicht een gewicht van ongeveer 40 Kg. draagt. Ten einde het geheel uit den thermostaat te kunnen lichten en over te brengen in de bankschroef, die naast den thermostaat is opgesteld, is de plank *V*, welke de beide rollen, de bom en het tegenwicht draagt, draaibaar op de stang *BBB* als as bevestigd. Die as draait bij *D* in kogellagers.

Heeft men de K. B. in den thermostaat neergelaten en haar met de drukspiraal *IJ* (Fig. 3) verbonden, dan kan het geheel met behulp der schroef *H* op de stang *BBB* worden vastgeschroefd.

4. *Het apparaat ter weerstandsbepaling.*

10. De weerstand der oplossingen werd bepaald volgens de bekende methode van F. Kohlrausch, waarbij een z.g. tienmaal verlengde meetdraad dienst deed. Bij deze schakeling is de relatieve fout op het midden van den draad voor 1 mm. verschil in aflezing 0,04°/₀, tusschen 400 en 600 mm. (draadlengte $1 + 9$ meter) niet meer dan 0,042 °/₀.

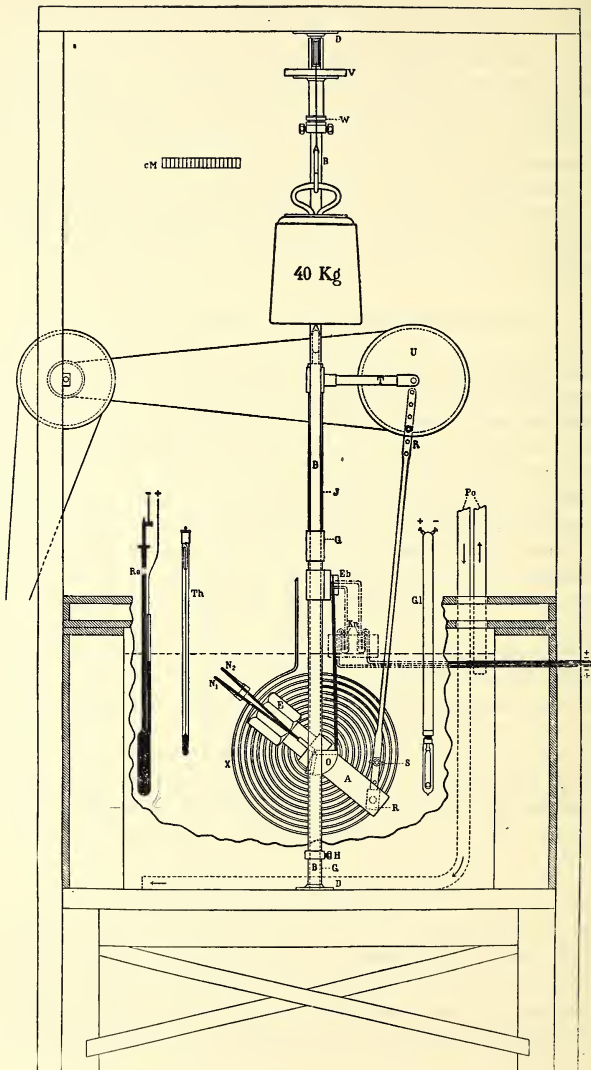


Fig. 2.

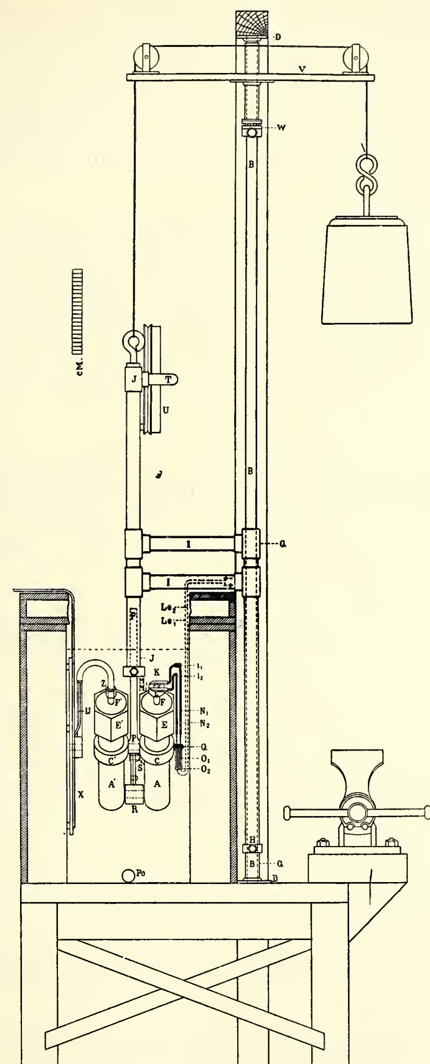

D
V
W
B
cM.
J
T
U
B
I
G
I
Le₂
Le₁
P
J
K
Z
M₁
M₂
F'
F
U
E'
E
N₁
N₂
P
C'
C
S
Q
O₁
O₂
A'
A
X
R
H
B
G
D
Po

Fig. 3.

De sekundaire stroom kon, zoo noodig, worden verzwakt door een weerstand, in nevensluiting aangebracht, min of meer uit te schakelen. Een omschakelaar stelde ons in staat den invloed van mogelijke asymmetrie in den wisselstroom te konstateeren. Deze bleek echter nihil te zijn. De verlengde meetdraad werd tusschen 400 en 500 mm. gekalibreerd door vergelijking met twee rheostaten, die door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlin—Charlottenburg waren gekontroleerd.

11. Ter verkrijging van een scherp minimum maakten wij gebruik van een kondensator. Zoo bleek het mogelijk bij 800—1200 Ω het minimum op 0,1 à 0,2 mm. vast te leggen; bij lagere weerstanden was het minimum vlakker, terwijl bij ± 280 Ω alleen op gelijke toonhoogte over een trajekt van 0,6 mm. kon worden afgelezen. Alleen bij de hoogere weerstanden kon een invloed der stroomwarmte worden opgemerkt: dan was het noodig, snel af te lezen.

C. De Metingen.

12. Terwijl de bizonderheden der metingen later uitvoerig zullen worden gepubliceerd, geven wij hier slechts de resultaten.

De vergelijkingen, die $\frac{1}{W}$ als funktie van C voorstellen, zijn: (Temperatuur 30°.00 C.).

Bij 1 atm.

$$\frac{1}{W} = 0.00007637 + 0.00035230\,C - 0.000013535\,C^2 + 0.000000718\,C^3;$$

Bij 260 atm.

$$\frac{1}{W} = 0.00006639 + 0.00037067\,C - 0.000015116\,C^2 + 0.000\,0008177\,C^3;$$

Bij 500 atm.

$$\frac{1}{W} = 0\ 00008340 + 0.00036528\,C - 0.000011654\,C^2 + 0.000\,0005593\,C^3;$$

Bij 760 atm.

$$\frac{1}{W} = 0.00022431 + 0.00029670\,C - 0.000001729\,C^2 + 0.000\,0001893\,C^3;$$

Bij 1000 atm.

$$\frac{1}{W} = 0.00019247 + 0.00032128\,C - 0.000001569\,C^2 + 0.0000000047\,C^3;$$

Bij 1260 atm.

$$\frac{1}{W} = 0.00000799 + 0.00040928\,C - 0.000013381\,C^2 + 0.0000005587\,C^3;$$

Bij 1500 atm.

$$\frac{1}{W} = 0.00009167 + 0.00037270\,C - 0.000007059\,C^2 + 0.0000002542\,C^3.$$

De hieruit gevonden koncentraties der verzadigde oplossingen bij 30°.00 C. (de oplosbaarheid) vindt men in de tabel naast de weerstanden W (in Ω) der verzadigde oplossingen.

Oplosbaarheid van $Tl_2\,SO_4$ in water bij 30°.00 C. en verschillende drukkingen.

Druk in Atm.	Weerstand der verzadigde oplossing.	Oplosbaarheid gr. $Tl_2\,SO_4$ in 100 gr. verz. opl.	Berekend.	Gevonden langs direkten weg.
1	551.64	5.83^{1}	5.83^{1}	
260	477.13	6.62^{3}	6.68^{0}	—
500	418.37	7.45^{3}	7.45^{1}	7.48
760	371.44	8.28^{0}	8.27^{2}	—
1000	337.04	9.02^{3}	9.01^{7}	9.03
1260	305.51	9.84^{4}	9.81^{0}	—
1500	283.97	10.51^{1}	10.52^{8}	10.50

Volgens de methode der kleinste quadraten berekent men uit de cijfers der derde kolom:

$$C = 5.831 + 0.003295\,p - 0.000000109\,p^2$$

waarin p den druk in atm. voorstelt. Kolom 4 doet zien, dat deze vergelijking inderdaad goed voldoet.

Dat deze methode geheel dezelfde resultaten levert als de direkte, welke in de volgende verhandeling is beschreven, moge blijken uit de cijfers der 5de kolom, die de resultaten dier direkte methode weergeven.

13. Ten slotte worde er op gewezen, dat het voordeel van de hier beschreven methode daarin is gelegen, dat alle elektrolyten, die bij de temperatuur der proef niet reageeren met het materiaal, dat tot afsluiting van het weerstandsvat dienst doet (in casu vaseline), op deze wijze kunnen worden onderzocht.

Als nadeelen moeten worden genoemd, dat zij alleen voor elektrolyten kan worden gebruikt benevens de lange tijdsduur, dien het bereiken van het oplossingsevenwicht veelal eischt in verband met

de geringe hoeveelheid „Bodenkörper", die in het weerstandsvat aanwezig mag zijn.

SAMENVATTING.

Er werd een methode beschreven, die ons in staat stelt bij hoogen druk de oplosbaarheid van *elektrolyten* te bepalen met dezelfde nauwkeurigheid als bij één atmospheer.

Utrecht, December 1922. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Scheikunde. — ERNST COHEN, D. H. PEEREBOOM VOLLER en A. L. TH. MOESVELD: *„Een algemeene, direkte Methode ter Oplosbaarheidsbepaling bij hoogen Druk".*

INLEIDING.

De beide tot dusverre bekende *direkte* methoden [1]) ter oplosbaarheidsbepaling bij hoogen druk kunnen slechts in bizondere gevallen worden toegepast. Zij worden onbruikbaar, zoodra het niet mogelijk is het bij hoogen druk bereikte oplossingsevenwicht gedurende korten tijd ook bij 1 atm. te handhaven, zoomede in gevallen, waarin de te onderzoeken stoffen reageeren met het materiaal der bom, in welke zij zich onder druk bevinden. Een algemeene methode, die ook in dergelijke gevallen tot het doel leidt, behoorde nog steeds tot de desiderata der Piëzochemie. Wij geven hieronder in het kort de beschrijving daarvan. Zij stelt ons, gelijk zal blijken, in staat, de oplosbaarheid van stoffen onder hoogen druk met dezelfde nauwkeurigheid te bepalen als bij één atmospheer.

BEGINSEL DER METHODE.

1. Men schudt het te onderzoeken systeem, bv. zout + water, in een daartoe geschikte pipet, die zich (bij konstante temperatuur) in een schommelende kompressie-bom (*K.B.*) bevindt, waarin de druk gedurende onbeperkt langen tijd konstant kan worden gehouden. Roering wordt verkregen door kwik, die zich in het te onderzoeken systeem heen en weer beweegt. Wanneer het oplossingsevenwicht onder hoogen druk is bereikt, wordt de verzadigde oplossing, na filtratie door watten, overgeperst in een tweede pipet, terwijl de evenwichtsdruk konstant wordt gehouden. Is aldus de verzadigde oplossing van de overmaat „Bodenkörper" gescheiden, dan verwijdert men de pipet, uit de *K.B.* en bepaalt de samenstelling der oplossing, waardoor de oplosbaarheid onder druk bekend wordt.

---

[1]) ERNST COHEN en L. R. SINNIGE, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); ERNST COHEN, KATSUJI INOUYE en C. EUWEN, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1910).

A. F. SILL, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916);

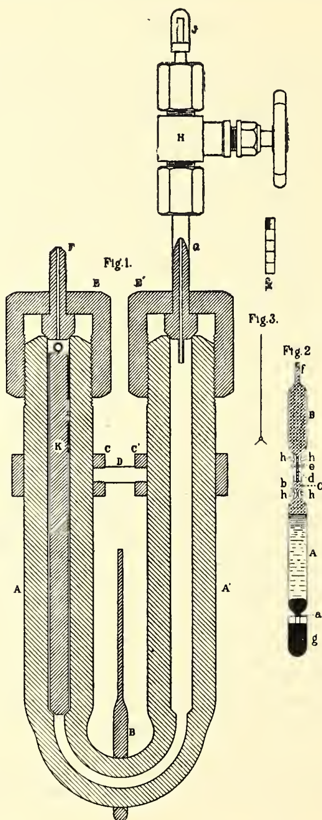
ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919). Speciaal pag. 415 vv.

De Toestellen.

2. De gebruikte thermostaat, piëzostaat met manometer en drukbalans, zoomede de schudinrichting zijn reeds vroeger beschreven, eveneens de gebruikte thermometers [1]).

A. De Kompressie-bom (K.B.).

3. De *K.B.*, beschreven door Ernst Cohen en J. C. van den Bosch



[1]) Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919). Speciaal pag. 415 vv.

in de voorafgaande mededeeling, werd vervangen door een andere, die zoo aanstonds ter sprake zal komen.

De *K.B.* werd nl. bij onze proeven gevuld met kwik en dit drong bij hoogen druk in de soldeernaden der verbindingsbuis *B* (Fig. 1 pag. 608), waardoor lekken ontstonden.

De nieuwe *K.B.* werd daarom uit één stuk staal vervaardigd. (Fig. 1). Zij vormt een U-vormige buis, welker hoogte **46** cm. bedraagt. De boringen in de beide beenen hebben 2 cm. doorsnede; deze zijn verbonden door een kanaal van 1 cm. diameter. De wanddikte der beenen bedraagt 2 cm. Met behulp van een heeteluchtmotor met overbrenging kan zij [1]) in een met olie gevulden thermostaat in een schommelende beweging worden gebracht, waarbij de beenen *A* en *A'* in haar uitersten stand beneden de horizontaal duiken.

Ten einde de hoeveelheid kwik, waarmede de *K.B.* wordt aangevuld, te beperken, brengt men in het been *A* der bom de ijzeren staaf *K*.

D is de as, om welke de *K.B.* schommelt, wanneer zij met behulp der stang *B* in beweging wordt gebracht.

B. *De Oplosbaarheidspipet* (*O.P.*) (Fig. 2).

4. Deze bestaat uit twee pipetten *A* en *B*, welker inhoud ± 15 resp. 9.5 ccm. bedraagt. De inwendige doorsnede van beide is 16 mm. *A* is 10 cm. lang, *B* slechts $6^1/_2$ cm. Het buisje *a* aan de onderzijde van *A* heeft een lengte van $3^1/_2$ cm., een wijdte van 3 mm. Aan de bovenzijde eindigt *A* in een kapillair *b*, welker lengte $1^1/_2$ cm. bedraagt (lumen 1 mm.). Het gedeelte *c* is bolvormig verwijd, bevat een propje watten en gaat over in het slijpstuk *d*, waarin de kapillair *e* past, die het ondereinde der pipet *B* vormt. De afstand van het boveneinde van *b* tot het ondereinde der pipet *B* bedraagt $2^1/_2$ cm. Aan haar boveneinde gaat de pipet *B* in het buisje *f* over, dat 2 cm. lang en 3 mm. wijd is. De beide pipetten kunnen met behulp van stalen spiraalveertjes, die aan de aangesmolten haakjes *hhhh* worden bevestigd, tegen elkaar gedrukt worden gehouden.

Het geheele apparaatje kan bij *a* in een glazen kwiknapje *g* worden gezet; het wordt daarin vastgehouden met behulp van een kurk, die aan den omtrek een insnijding heeft, zoodat de kwik in het napje in verbinding blijft met de kwik in de *K.B.* wanneer het toestelletje daarin onder kwik wordt gedompeld.

---

[1]) Zie de voorafgaande mededeeling.

5. De geheele proef verloopt in vier tempo's.

a. Het vullen der oplosbaarheidspipet (*O. P.*) en hare plaatsing in de *K. B.*

b. Het schudden.

c. Het overbrengen der onder druk verzadigde oplossing van de pipet *A* naar pipet *B* na filtratie.

d. De analyse der verzadigde oplossing.

6. Ten einde de gedachten te bepalen, zullen wij den geheelen gang van zaken beschrijven voor een speciaal geval, bv. vaststelling der oplosbaarheid van Tl_2SO_4 in water bij 30°.00 C. en 1500 atmospheren.

Het zout was bereid uit zuiver metallisch thallium en zuiver zwavelzuur (50 %). Het gebruikte metaal was langs elektrolytischen weg uit thallosulfaat verkregen. In 5 gr. van het eindprodukt konden verontreinigingen niet worden aangetoond.

a. Het vullen van de Pipet. (Fig. 2.)

7. Deze wordt geheel in benzine[1]) gedompeld, die zich in een hoogen, glazen cylinder bevindt. Te voren heeft men in de *O. P.* bij *c* een propje watten gebracht. De benzine wordt op ± 80° C. verwarmd, doordien de cylinder zich in een met water van die temperatuur gevuld koperen waterbad bevindt.

Men verbindt aan de buis *f* een hulppipet *Q* (in de Fig. niet geteekend), welker inhoud ongeveer gelijk is aan dien van pipet *B*.

De *O. P.* wordt in een hoogen, glazen cylinder geplaatst, die een bij ± 80° C. verzadigde oplossing van Tl_2SO_4 bevat. Bij die temperatuur is de verzadigde oplossing nl. van hooger koncentratie dan die, welke later bij 30°.00 C. en 1500 atm. zal ontstaan (voorproeven hadden dit geleerd).

Men zuigt met behulp van een gummi-slang zooveel van die oplossing in *A* op, dat er nog slechts een kolom van 2 cm. benzine in *A* aanwezig blijft. Men verwijdert de *O. P.* uit de heete oplossing, sluit *a* met den vinger, verwijdert *Q* en verbindt *f* met behulp van een gummi-stuk aan het stalen buisje *G* van het sluitstuk *E'* der *K. B.* (Fig. 1). Het gummi-stuk is te voren met twee draadligaturen op *f* bevestigd.

8. Het stalen buisje *G* der *K. B.* wordt te voren met vaseline Chesebrough gevuld, door deze na verwarming, in dat buisje op te

---

[1]) Deze was verkregen door fraktioneeren van een handelsprodukt; gebruikt werd alleen het gedeelte, dat tusschen 100 en 115° C. overging.

znigen en vervolgens de kraan *H* te sluiten. Voorproeven hadden nl. geleerd, dat bij zeer hoogen druk benzine door de kraan wordt doorgelaten. De vaseline-prop daarentegen bewerkt ook bij de hoogste drukkingen, bij welke werd gewerkt, een volkomen sluiting. Zij wordt in het buisje en in het lichaam der kraan blijkbaar niet door de benzine voldoende snel opgelost om die sluiting in gevaar te brengen.

9. Men steekt nu *a* in de kwik van het napje *g*, dat met kwik is gevuld en plaatst het geheel in het been *A'* van de *K. B.* Deze is te voren met kwik gevuld (de ijzeren staaf *K* bevindt zich in been *E*) en geplaatst in een bak, waarin zich water van ± 80° C. bevindt. Hierdoor wordt voorkomen, dat de overmaat zout der oplossing reeds tijdens het manipuleeren uitkristalliseert.

10. Men vult, ter verdrijving van nog aanwezige lucht, de beenen der *K.B.* met kwik aan en schroeft de sluitstukken *E* en *E'* op de *K.B.* Daarna plaatst men deze in den thermostaat, verbindt het been *E* met de druk-kapillair, die in den vorm eener horlogeveer is gewonden [1]) en doet, nadat de schudinrichting met den motor is verbonden, het schudden een aanvang nemen.

11. Wil men het oplossingsevenwicht (onder druk) van den anderen kant af bereiken dan wordt de *K.B.* met inhoud niet in den bak met heet water geplaatst, maar geeft men de oplossing in de *O.P.* gelegenheid bij 30° C. de overmaat „Bodenkörper" af te zetten, aleer men het geheel onder druk brengt.

b. Het schudden der oplossing.

12. Tijdens het schudden, dat meestal van den namiddag van den eenen dag tot in den voormiddag van den volgenden werd voortgezet (± 20 uren), loopt de kwik in *A* heen en weer en zorgt voor voortdurende roering van den inhoud der *O.P.* Men zet den motor stop en brengt de *K.B.* (in den thermostaat) in vertikalen stand, ten einde den „Bodenkörper" gelegenheid te geven te bezinken. (Gedurende ± 30 minuten).

c. Het overbrengen der verzadigde oplossing na filtratie.

13. Men verbindt nu de dunne, stalen buis [2]) *G* (Fig. 1) op den kop der *K.B.* met behulp van een gummiverbinding met een pipetje, in ccm. verdeeld, en wel zoodanig, dat het glazen uiteinde der

[1]) Zie de voorafgaande mededeeling.

[2]) Tijdens het schudden is het uiteinde der buis *G* bedekt met een glazen kapje *J*, ten einde binnendringen van olie uit den thermostaat te beletten.

pipet onmiddellijk op de metalen buis sluit. De inhoud van dit pipetje P, in de fig. niet geteekend, is zoodanig gekozen, dat zijn inhoud (± 9 ccm.) ongeveer gelijk is aan dien van de pipet B. Zeer voorzichtig opent men thans de kraan H der $K.B.$, terwijl door een tweeden persoon, die voortdurend den manometer der perspomp van den piëzostaat afleest, door napersen van olie in de drukleiding, de druk konstant op 1500 atm. wordt gehouden. Men ziet dan eerst de vaseline in de pipet P opstijgen, daarna de benzine, uit pipet B afkomstig.

Is er zooveel benzine in P overgegaan, als met den inhoud van B overeenkomt, dan is de (bij 30°.00 C. en 1500 atm.) verzadigde oplossing uit A, na filtratie door de watten-prop, naar B overgetreden, benevens de benzine, die zich oorspronkelijk in A boven de oplossing bevond.

Deze benzine drijft nu in B boven de gefiltreerde, verzadigde oplossing.

Thans wordt de tapkraan H gesloten en de drukleiding F, die de olie naar de $K.B.$ voert, *snel* geopend, zoodat de druk *snel* op 1 atm. daalt. Ten gevolge dezer *adiabatische* drukvermindering zet de verzadigde oplossing in B uit. Een gering bedrag der verzadigde oplossing wordt dientengevolge naar A teruggeperst, en tevens kristalliseert tengevolge der ingetreden drukvermindering en afkoeling een zeker bedrag zout uit. Hiervoor is echter tijd noodig, maar éér de kristallisatie intreedt, is de uitzetting der vloeistof in B en daarmede verschuiving van verzadigde oplossing naar A reeds afgeloopen. De gewichtsprocentische samenstelling van het systeem in B is dus die der verzadigde oplossing onder druk.

Men opent thans de $K.B.$, tilt het sluitstuk E' er af, zoodat de geheele $O.P.$ uit de $K.B.$ treedt, verwijdert het kwiknapje g, sluit het ondereinde van a met den vinger, verwijdert zorgvuldig met een watten-prop het kwik, dat aan de gummibuis hangt (ten einde te voorkomen, dat dit bij de latere manipulaties in B geraakt), knipt de ligaturen door en verwijdert, na f met den vinger te hebben gesloten, de pipet A met het kwiknapje g [1]). Nadat het slijpstuk d zorgvuldig is gereinigd, sluit men dit met een opgeslepen, glazen kapje af.

d. De analyse der verzadigde oplossing.

14. Het komt er nu op aan de afgescheiden kristallen in B weder quantitatief in oplossing te brengen en daarna een zoo groot mogelijke hoeveelheid der aldus ontstane oplossing zonder de in B nog aan-

---

[1]) Deze manipulaties werden door twee personen uitgevoerd.

wezige benzine over te brengen in een kolfje, waaruit dan later het water der oplossing door verdampen kan worden verwijderd. Op de volgende wijze kan dit worden bereikt. Men brengt door *f* een roerdertje in *B*. Dit bestaat (Fig. 3) uit 2 platinaplaatjes (lang 7 mm., breed 2 mm.), die aan het oog van een 11 cm. langen platinadraad bewegelijk zijn opgehangen. Draait men dien draad snel tusschen de vingers heen en weer, dan worden de plaatjes uiteengedreven en brengen een uiterst sterke roering in de vloeistof te weeg. Onderwijl wordt *B* verwarmd boven een BUNSEN-brander ten einde het zout in oplossing te brengen. Voor verdampen bestaat niet gevaar, daar benzine de vloeistof bedekt. Daar een deel der benzine bij het verwarmen uit *f* stroomt, moet ontvlammen daarvan worden voorkomen. Te dien einde wordt de BUNSEN-vlam omgeven door een net van kopergaas, gelijk zulks in gebruik is bij het distilleeren van licht ontvlambare stoffen.

Wanneer alles in oplossing is gegaan en de vloeistof door roeren geheel homogeen is gemaakt, verwijdert men den roerder, en laat, na verwijderen van het kapje, dat het slijpstuk van *B* afsluit, de waterige oplossing in een gewogen kolfje uitvloeien. Zoodra de benzinelaag het ondereinde van *B* bereikt, sluit men *f* met den vinger, daarmede belettende, dat ook benzine wordt meegetapt. Daar in het glazen kapje van het slijpstuk van *B* meestal druppels oplossing, soms ook fijne kristallen liggen, brengt men dit kapje (welks gewicht te voren is bepaald), eveneens in 't kolfje.

15. Aangezien de verzadigde oplossing uit *B*, wanneer zij na verwarming in het kolfje uitloopt, door verdamping water zou kunnen verliezen, is in het kolfje te voren een gewogen hoeveelheid water gebracht, die door plaatsing van het kolfje in ijs, is afgekoeld. Stroomt de oplossing snel in dit koude water uit, dan heeft verlies door verdamping, gelijk voorproeven leerden, niet plaats.

Men sluit het kolfje vervolgens met de ingeslepen glazen stop, die van twee ingesmolten buisjes is voorzien. Het eene eindigt onmiddellijk onder de stop, het andere enkele cm. boven de vloeistof in het kolfje.

Nadat het geheel de temperatuur der balanskast heeft aangenomen, wordt het gewogen.

16. Het water wordt daarna verdampt op de wijze, als vroeger beschreven[1]). Eerst wanneer het droge zout na herhaalde verwarming op 160° C. konstant gewicht vertoont, beschouwt men de proef

[1]) ERNST COHEN, KATSUJI INOUYE en C. EUWEN, Zeitschr. f. physik Chemie **75** 257 (1910). Speciaal aldaar pag. 276.

als geëindigd. Voorproeven hadden geleerd, dat de analyse van thalliumsulfaat-oplossingen op deze wijze met een nauwkeurigheid van één honderdste procent kunnen worden uitgevoerd.

De Resultaten.

17. Deze zijn samengevat in de volgende tabel. Hierin beteekent het minusteeken, dat het oplossingsevenwicht van den kant der

Oplosbaarheid van Tl_2SO_4 bij verschillende Drukkingen.
Temperatuur 30°.00 C.

Nummer der proef.	Druk in Atm.	Schudtijden in uren	Gew. verzad. oplossing.	Gew. Tl_2SO_4	Gr. Tl_2SO_4 in 100 gr. verzad. opl.	Gemiddelde (gevonden).	Berekend volgens vergel. A.	Berekend volgens vergel. B.
1	1	19 +	12.3100	0.7182	5.83 [1]	5.83	5.83	5.83
2	1	18 —	14.0825	0.8222	5.83 [1]			
7	500	19¼ +	6.1583	0.4634	7.50	7.48	7.48	7.45
8	500	18¾ —	7.4571	0.5582	7.46			
5	1000	20 +	6.9574	0.6362	9.12	9.03	9.03	9.02
6	1000	23½ —	7.2831	0.6527	8.94			
4	1500	24¼ +	6.1463	0.6486	10.53	10.50	10.50	10.53
10	1500	19⅓ —	7.1105	0.7466	10.48			

[1]) Deze bepalingen werden op gewone wijze uitgevoerd bij gelegenheid van het onderzoek, in de voorafgaande mededeeling beschreven.

*on*verzadigde oplossing af is bereikt; het plusteeken geeft aan, dat de oplossing vóór het schudden onder druk oorspronkelijk *over*-verzadigd is geweest.

In kolom 7 vindt men het gemiddelde der waarden, door de proeven geleverd. Met behulp van de methode der kleinste kwadraten vindt men hieruit voor de oplosbaarheid C:

$$C = 5{,}831 + 0{,}003377\, p - 0{,}000\,000175\, p^2 \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

waarin p den druk in atmospheren voorstelt.

Kolom 8 bevat de waarden van C, die men met behulp van de verg. A voor de verschillende drukkingen berekent.

In kolom 9 vindt men de waarden der oplosbaarheid, berekend volgens de vergelijking (B)

$$C = 5{,}831 + 0{,}003295\, p - 0{,}000\,000109\, p^2 \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

welke de resultaten der indirekte methode, in de voorafgaande verhandeling beschreven, weergeeft.

De overeenstemming laat blijkbaar niets te wenschen.

18. Ten slotte worde er op gewezen, dat de hier beschreven methode op alle systemen kan worden toegepast, welke niet met kwik reageeren of in benzine oplosbaar zijn. Maar zelfs bij systemen, waar zulks het geval mocht wezen, kan zij nog toepassing vinden, door keuze van andere afsluitingsmedia. Wij denken hierbij bv. aan tetrabroomaethaan e. d. Daar echter kwik en benzine in tallooze gevallen kunnen worden gebruikt, is hiermede een ruim veld van onderzoek in de evenwichtsleer geopend, dat tot dusverre op bewerking heeft gewacht.

SAMENVATTING.

Er werd een direkte, algemeene methode van oplosbaarheidsbepaling beschreven, die ons in staat stelt bij hoogen druk de oplosbaarheid met dezelfde nauwkeurigheid te meten als bij één atm.

Utrecht, December 1922. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Scheikunde. — P. H. HERMANS: *„Voorloopige mededeeling over boorzuurverbindingen van enkele meer dan één hydroxylgroep bevattende organische stoffen. Borium als vijfwaardig element".*

(Aangeboden door de Heeren J. BÖESEKEN en F. M. JAEGER).

Het gedrag van boorzuur t. o. v. hydroxylhoudende organische stoffen is in vele opzichten opvallend. De buitengewone gemakkelijkheid en snelheid waarmede het met de gewone verzadigde alkoholen esters vormt van het type $B(OR)_3$, ook zonder aanwezigheid van een katalysator is voor een zwak en overigens éénbasisch zuur als boorzuur een geheel onverwachte eigenschap en het boorzuur vindt daarin zijns gelijke niet.

Nog belangwekkender is de inwerking van boorzuur op de waterige oplossingen van meerwaardige alkoholen en andere hydroxylrijke stoffen zooals sommige suikers. Het is reeds lang bekend dat deze gemengde oplossingen soms een veel grootere waterstofionenkoncentratie vertoonen dan een oplossing van boorzuur alleen. De alkalische reaktie van een boraxoplossing kan zelfs door toevoeging van stoffen als manniet in een zure overgaan [1]). Ook de invloed van boorzuur of boraten op het optisch draaiïngsvermogen van zulke hydroxylrijke stoffen is reeds vroegtijdig waargenomen. Zonder twijfel duiden deze verschijnselen op verbindingen, welke het boorzuur met de genoemde stoffen aangaat. Over den aard van deze verbindingen hebben verschillende onderzoekers zich uitgelaten [1]). Meestal werd de vorming van zure boorzure esters aangenomen, welke een grootere aciditeit zouden bezitten dan het vrije boorzuur. Systematische pogingen om deze verbindingen door hun isoleering nader te leeren kennen zijn zelden gedaan, hebben althans weinig succes opgeleverd.

DUVE [2]) beschreef in 1869 een reeks zouten van verschillende borowijnsteenzuren, welke zich evenwel voordoen als glasachtige, niet kristalliseerende massa's of amorfe precipitaten waarvan de individualiteit aan twijfel onderhevig is. Hetzelfde geldt van de

---

[1]) Een overzicht van de oudere en nieuwere literatuur over dit onderwerp behouden wij ons voor tot een volgende publikatie.

[2]) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII, 321.

meeste der in 1879 en '80 door SCHEIBE[1]) beschreven borocitroenzure zouten, met uitzondering echter van een kaliumzout waaraan de formule $C_{12}H_{13}K(BO)_2O_{14} . 2H_2O$ werd toegeschreven, dat fraai kristalliseert en waarop wij beneden terugkomen[2]).

Ook onder de het eerst door JAHNS in 1878[3]) beschreven zouten van borosalicylzuur zijn enkele goed gekristalliseerde verbindingen.

De eerste, die een meer systematisch onderzoek instelde naar de beïnvloeding van den zuurgraad van het boorzuur door hydroxylhoudende stoffen, was MAGNANINI, van wiens hand een reeks verhandelingen verscheen over den invloed, dien deze stoffen uitoefenen op de geleidbaarheid (en enkele andere physische konstanten) van boorzuuroplossingen[4]). Het aantal door hem onderzochte verbindingen is zeer groot en hij wees op den invloed van de konstitutie in verband met het al dan niet optreden van een geleidbaarheidsverhooging. Hij vond o.a. dat deze alleen wordt waargenomen bij α-oxyzuren en *niet* indien de OH-groep elders staat, *wèl* bij aromatische *o*-oxycarbonzuren, *niet* bij de *m*- en *p*-isomeren, *wèl* bij *o*-difenolen, *niet* bij *m*- en *p*-difenolen.

Deze onderzoekingen zijn voortgezet en uitgebreid door BÖESEKEN (en medewerkers)[5]), die naast den konstitutieven invloed ook een invloed der sterische konfiguratie ondersteIde, ontdekte en uitwerkte.

In zijn handen werd de Magnaninische „boorzuurmethode" een gewichtig werktuig niet alleen voor de konstitutie en konfiguratiebepaling, doch ook voor onze stereochemische inzichten in het algemeen. Deze resultaten bereikten wel hun hoogtepunt bij de toepassing der methode op de suikers en hun afgeleiden, de isomere wijnsteenzuren en de verzadigde cyclische vic. diolen.

Reeds VAN 'T HOFF sprak in zijn „Lagerung der Atome im Raume" de gedachte uit dat in de verbindingen, welke voor de hier bedoelde verschijnselen verantwoordelijk moeten worden gesteld, het booratoom deel zou uitmaken van een ringsysteem en dat deze ring zich alleen dan zou kunnen sluiten, als aan zekere voorwaarden

---

[1]) Russ. Zeitschr. f. Pharm. **18**, 257, 289, 321; **19**, 513. Pharm. Journ. and Trans. (3) **11**, 389.

[2]) De aangiften in 1878 door KLEIN gedaan over manniet-boorzure zouten van vrij ingewikkelde samenstelling hebben wij nog niet geheel kunnen kontroleeren. Waarschijnlijk hebben wij ook hier met niet goed gedefinieerde stoffen te doen.

[3]) Arch. der Pharm. (3) **12**, 212.

[4]) Z. phys. Ch. **6**, 58. Gazz. chim. Ital. **20**, 441, 448, 453; **21**, 134, 215; **22**, 541; **23**, 197. Acad. dei Lincei Rend. (4) **6a**, 411, 457.

[5]) B.v. deze Versl. **1912**, 137; **1915**, 1617, 1624; **1918**, 3; **1919**, 213; **1921**, 368, 924. Chem. Weekbl. **19**, 207. Recueil **40**, 558.

voldaan was. Het meest voor de hand liggend was de nevenstaande

$$\begin{array}{l} >C-O\diagdown \\ \quad | \qquad\quad >B-OH \\ >C-O\diagup \end{array}$$

voorstelling, die door verschillende onderzoekers (zie b.v. ABEGG's Handboek III pg. 43) werd gebruikt en ook door BÖESEKEN als werkschema is gebezigd. Door dit aan te nemen verbindt zich dus *één* molekule dioxyverbinding met *één* molekule boorzuur onder wateruittreding tot een cyclische verbinding, die sterkere zure eigenschappen zou hebben.

Door verschillende onderzoekers zijn nog wel andere verhoudingen dan deze ondersteld naar aanleiding van het physisch-chemisch gedrag der gemengde boorzuur-polyoxyderivaatoplossingen, doch de gronden waarop die onderstellingen gebaseerd werden zijn meestal onzeker en soms onderling met elkander in strijd. Tot nog toe liet zich niets met zekerheid zeggen omtrent het algemeene type dat aan de zure komplexen ten grondslag ligt. Slechts in zooverre stemmen de waarnemingen overeen, dat deze verbindingen in waterige oplossing vèrgaande gedissocieerd zijn en hun vorming begunstigd wordt door verhooging van de koncentratie der komponenten. Ook bleek uit verschillende onderzoekingen dat in verschillende gevallen o.a. bij stoffen zooals manniet en dulciet meerdere verbindingen van verschillende samenstelling in de oplossing moeten worden aangenomen, waarvan echter niet kan worden uitgemaakt welke de typisch-zure zijn.

In 1911 beschreven FOX en GAUGE [1]) de eerste verbinding van boorzuur met een meerwaardige alkohol welke goed gekristalliseerd is. Zij verkregen uit een alkoholische oplossing een mannitoboorzuur $C_6H_{15}O_8B$. Over de konstitutie echter laten zij zich niet uit. Een tweede verbinding werd beschreven door DERX [2]) n.l. het gekristalliseerde cis-cycloheptaandiolboorzuur waaraan hij op grond van een titratie van het boorgehalte de volgende formule toekende: $C_7H_{14}:\begin{array}{l}O\diagdown\\O\diagup\end{array}\!\!BOH,H_2O$. Het mannitoboorzuur zouden wij op analoge wijze kunnen opvatten als $C_6H_{12}O_4:\begin{array}{l}O\diagdown\\O\diagup\end{array}\!\!BOH, H_2O$. Beide alkoholen verhoogen de geleidbaarheid van het boorzuur in belangrijke mate. Het lag dus voor de hand om in deze verbindingen de sterke komplexe zuren te zien die dit verschijnsel teweegbrengen. De aanleiding om opnieuw een poging aan te wenden den aard der sterk zure boorzuurverbindingen te leeren kennen was nu de toevallige

1) Soc. 99, 1075.

2) Recueil **41**, 340 (1922).

ontdekking dat het 2.4.dimethylpentaan 2.4.diol [1]) zelfs in verdunde waterige oplossing met boorzuur een moeilijk oplosbare zeer fraai kristalliseerende verbinding geeft, waaraan op grond van analyse en eigenschappen de nevenstaande formule moest worden toegekend.

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 = C - O \\ CH_2 \left\langle \quad\quad \right\rangle BOH \\ (CH_3)_2 = C - O \end{array}$$

	C	H	B
Berekend	53,16	9,17	6,90
Gevonden	53,10	9,07	6,80
	53,27	9,12	6,95

De verbinding heeft een buitengewoon groot kristallisatievermogen, smelt niet geheel scherp bij 100—102°, is eenigszins vluchtig en heeft een aangenamen, sterk aan saffraan herinnerenden geur. Zij is echter in geenendeele een sterk zuur en reageert evenals boorzuur nauwlijks zuur t. o. v. lakmoes en in overeenstemming daarmede brengt het genoemde (in water uitstekend oplosbare) diol geen geleidbaarheidsvermeerdering van het boorzuur teweeg gelijk dit van een dergelijk 1.3.diol volgens de tot nu toe door Böeseken verzamelde gegevens te verwachten was.

Het vermoeden dat de werkelijk sterker zure borokomplexen dus een andere struktuur moeten bezitten dan tot nu toe was aangenomen, werd weldra bevestigd doordat het (zij het ook met meerdere moeite) gelukte om volkomen analoge en eveneens slechts uiterst zwakzure boor-verbindingen te isoleeren van 2.4.dimethylhexaan 2.4.diol, 2.4.pentaandiol en pinakon, eveneens diolen, welke de geleidbaarheid van boorzuur niet merkbaar beïnvloeden. Bij trimethyleenglykol, gewoon glykol en cis-1 2.cyclohexaandiol kon het bestaan van verbindingen worden aangetoond, doch gelukte het niet ze in zuiveren toestand te isoleeren [2]). Het is waarschijnlijk dat alle 1.2 en 1.3 diolen in staat zijn dergelijke verbindingen met boorzuur te vormen, dat zij evenwel in vele gevallen tengevolge van ongunstige oplosbaarheidsverhoudingen e.d. niet of moeilijk zijn af te zonderen. In waterige oplossing zijn zij gedeeltelijk in hun komponenten gesplitst. De eerst beschreven verbinding bij 0° in 0,1 normaal oplossing voor 75°/₀. De gemakkelijkheid waarmede deze verbinding wordt verkregen is te danken aan haar geringe oplosbaarheid in water (4,46 g. in 100 cc. oplossing bij 25°) welke nog kleiner is dan die van boorzuur. In verdunde alkaliën lost ze op, waarschijnlijk onder vorming van een kaliumzout dat evenwel eveneens gedissocieerd is, daar door aether zuiver diol aan de oplossing wordt ont-

[3]) Verkregen uit CH_3MgJ en diacetonalkohol. De Heer Langedijk wees mij op een nieuwe bereidingsmethode welke deze laatste stof zeer gemakkelijk toegankelijk maakt. (Adams, Organic Syntheses 1921, pg. 45).

[4]) Op preparatieve détails hoop ik in mijn proefschrift terug te komen.

trokken. Door sterke kalie wordt het vloeibare vrije diol uitgezonten; het kaliumzout zelve kon nog niet geïsoleerd worden. Bij het cis-1.2 cyclohexaandiol evenwel is het overeenkomstige kaliumzout in een overmaat sterke kalieloog moeilijk oplosbaar en kristalliseert uit, nog voor de oplosbaarheidsgrens van het vrije diol wordt bereikt. Door afzuigen en wasschen met alkahol is het zuiver te verkrijgen. Het is een verbinding welke reeds eerder door BÖESEKEN en VAN GIFFEN[1]) is ontdekt doch door hen toenmaals niet afgescheiden en nader onderzocht werd.

De waterige oplossing van dit kaliumzout reageert alkalisch en het kalium kan door titratie met methyloranje quantitatief bepaald worden, hetgeen opnieuw bewijst dat het bijbehoorende komplexe boorzuur een uiterst zwak zuur is. Naast deze verbinding $C_6H_{12}O_3BK$ werd uit zeer sterke kalieloog nog een dikaliumverbinding $C_6H_{13}O_4BK_2$ verkregen.

Van cis-1.2 hydrindeendiol, cis-1.2 cyclopentaandiol en de cis-1.2 en 2.3 tetrahydronaftalinediolen kunnen onder gelijke omstandigheden eveneens kristallijne verbindingen worden verkregen, bestaande uit kaliumzouten van een der beide of van beide typen van welke echter enkele nog niet zuiver en kalie-vrij konden worden gewonnen doordat ze soms (o.a. bij hydrindeendiol) te goed oplosbaar zijn, zoowel in water als in alkohol, om met een dier vloeistoffen te kunnen worden gewasschen.

Opmerkelijk is, dat waar in de dikaliumverbinding van cis-cyclohexaandiolboorzuur beide K-atomen zich met methyloranje en HCl laten titreeren, in de overeenkomstige verbinding van cis-cyclopentaandiol slechts één der beide K-atomen aldus titreerbaar is. Een nadere discussie hiervan behouden wij ons voor later voor.

Voorloopig zij hier nog opgemerkt dat we in deze verbindingen een middel hebben om een scheiding te bewerken tusschen isomere cis- en trans-cyclische 1.2 diolen daar de laatste zulke verbindingen niet geven. Aan de fraaie, door VAN LOON[2]) gevonden scheidingsmethode met behulp der acetonverbindingen kleven nl. in vele gevallen belangrijke nadeelen, gelijk uit een ander onderzoek (waarop ik later hoop terug te komen) is gebleken[3]).

---

[1]) Recueil **39**, 183 (1920).

[2]) Deze Versl. 1919, 213 en proefschrift Delft pg. 59; verg. BÖESEKEN en DERX, Recueil **40**, 519.

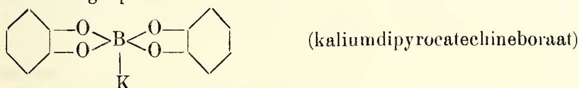
[3]) De nieuwe scheidingsmethode is door den Heer MAAN reeds met succes toegepast op de methyl 1. cyclohexaan 1.2 diolen. Het cis-diol werd belangrijk zuiverder verkregen dan bij de acetonmethode, doordien de inwerking van zuren nu geheel wordt vermeden.

Het feit, dat de vorming van deze ringvormige en slechts uiterst zwakzure verbindingen een algemeene eigenschap der 1.2 en 1.3 diolen schijnt te zijn leidt tot de konklusie dat de sterker zure borokomplexen, welke slechts in merkbare hoeveelheden ontstaan bij polyoxyderivaten met „gunstig" georienteerde OH-groepen, tot een ander type behooren. In 1917 werden door BÖESEKEN (tezamen met OBREEN en Mej. VAN HAEFTEN, Recueil **37**, 184) verschillende zouten van pyrocatechineboorzuren beschreven van vrij ingewikkelde samenstelling. Daar eerstgenoemde (z. v. m.) reeds lang de daarbij gevonden analysecijfers voor onzeker hield en de hierboven beschreven boorzuurverbindingen geenszins bijzonder komplex bleken te zijn, was er voldoende aanleiding voor mij om de fraai gekristalliseerde zouten van het pyrocatechineboorzuur aan een hernieuwd onderzoek te onderwerpen en dit te meer omdat het pyrocatechine het geleidingsvermogen van boorzuur sterk verhoogt en hier derhalve het andere type kon worden verwacht. Deze verwachting werd bevestigd: aan het kaliumzout bleek de formule $C_{12}H_8O_4BK$ toe te komen[1]).

De koolstof werd bepaald langs den natten weg volgens de methode van MEISENHEIMER, de waterstof volgens een vereenvoudigde methode waarover later meer zal worden medegedeeld. Gevonden werd:

	C	H	B	K
	54,28; 54,26	3,03	4,3	14,7
Berekend	54,14	3,00	4,1	14,7

De eenige plausible struktuur welke hieraan beantwoordt is:



Het borium is hier pentavalent, of heeft (volgens de Wernersche nomenclatuur) het koördinatiegetal vier, evenals in de bekende verbindingen KBF_4 en $Na[B(OC_2H_5)_4]$, welke laatste uit $NaOC_2H_5$ en boorzuretriaethylester is verkregen[2]).

Het vrije dipyrocatechineboorzuur is te verkrijgen door verhitting van het anilinezout in een vacuum van enkele mm. Hg bij 100—120°, waarbij de aniline quantitatief ontwijkt. De Heer MEULENHOFF (die op verzoek van Prof. BÖESEKEN een nader onderzoek over deze derivaten is aangevangen) vond dat het zoo verkregen zuur door sublimatie in vacuo bij ca. 200° in volkomen zuiveren toestand is te bereiden.

[1]) De onjuiste samenstelling, opgegeven in laatstgenoemde verhandeling is toe te schrijven, gedeeltelijk aan een ingeslopen rekenfout, gedeeltelijk aan het feit dat boorhoudende en C rijke stoffen moeilijk volledig verbranden (zie b.v. het handboek van HOUBEN-WEYL).

[2]) COPEAU C.r. **127**, 721 (1898) verg. LIVIO CAMBI Acad. dei Lincei Rend (5) **23a**, pg. 244.

Het beschreven kaliumzout is in koud water zeer weinig oplosbaar en deze oplossing reageert alkalisch, waarschijnlijk doordien een dissociatie in pyrocatechine en kaliumboraat (eventueel eerst in pyrocatechine en monopyrocatechineboraat) intreedt. Het kalium is evenwel *niet* door titratie quantitatief te bepalen waaruit blijkt dat we hier hebben te doen met een zuur, dat sterker is dan de beschreven monodiolboorzuren. Aan de waterige oplossing kan wederom met aether onveranderd pyrocatechine worden onttrokken.

Volgens het type van het di-pyrocatechineboorzuur zijn nu waarschijnlijk ook de andere komplexen sterker dan boorzuur opgebouwd.

Tot nu toe gelukte het echter slechts bij één diol van alifatisch karakter een derivaat af te zonderen dat waarschijnlijk tot dit type behoort en wel bij het cis-cycloheptaan 1,2 diol. Dit diol werd het eerst door Derx uit kurkzuur bereid; hij stelde vast dat het de geleidbaarheid van boorzuur in sterke mate verhoogt en vermeldt er in geslaagd te zijn een vaste boorzuurverbinding af te zonderen waarvan het B-gehalte overeenkomt met de formule $C_7H_{14}:{}^{O}_{O}\!\!>\!BOH.H_2O$[1]. Daar mij van dit diol nog slechts 0,2 gram ten dienste stonden (door Derx bereid) heb ik de volgende proeven op mikrochemische schaal onder het mikroskoop uitgevoerd.

Het diol geeft met een ongeveer verzadigde boorzuuroplossing aanleiding tot de vorming van een olie, welke eerst in veel water oplosbaar is[2]). Deze olie is waarschijnlijk het vloeibare diciscycloheptaandiolboorzuur, waaruit Derx min of meer toevallig het daarin opgeloste monociscyloheptaandiolboorzuur als vaste stof verkreeg. Een waterige suspensie van deze olie geeft bij toevoeging van wat sterke kalie kristallen van een kaliumzout, terwijl ook een druppeltje aniline wordt opgelost onder afscheiding van fraaie kristalnaalden, die echter vrij goed in water en andere solventia oplosbaar zijn.

In verband met de geringe hoeveelheid beschikbaar materiaal was het beter af te zien van een onderzoek der vloeibare verbinding en te trachten een der zouten af te zonderen. Ik koos daarvoor het aniline-zout om de kans te ontgaan dat met KOH, evenals bij de overige cyclische diolen, weer een verbinding van het monotype zou uitkristalliseeren. Van aniline daarentegen kon worden verwacht dat het slechts met een sterker zuur een gekristalliseerd zout zou opleveren.

---

[1]) Proefschrift Delft of Recueil **43**, 340 (1922).

[2]) Deze olie is, zooals de Heer Derx mij mondeling mededeelde, ook door hem waargenomen doch als verontreiniging beschouwd. Uit een vrij groote hoeveelheid van deze olie heeft hij de door hem beschreven boorzuurverbinding in een geringe hoeveelheid en door een vrij gekompliceerde bewerking kunnen afzonderen.

Van het anilinezout werden slechts enkele tientallen milligrammen in voldoend zuiveren toestand gewonnen met een smpt. van ca. 50°. Het uitvoeren van een mikro-elementairanalyse heeft de Heer H. GRAVESTEIN bereidwillig op zich genomen. De verbranding van deze boorhoudende verbinding vereischt echter bijzondere voorproeven en is nog niet gereed gekomen; de uitkomsten zullen later worden medegedeeld. Een bepaling van het boorgehalte leverde het volgende: 9,76 mgr. werden met 1 gr. zuiver manniet in 10 cc. water opgelost en getitreerd met 0,0097 N barytwater (onder overeenkomstige omstandigheden op zuiver boorzuur gesteld) en fenolftaleïne als indikator. Verbruikt 2,60 cc. Berekend voor $C_{20}H_{36}O_4NB$ . . . 2,99 °/₀ B; gevonden 2,8 °/₀ B.

Naar alle waarschijnlijkheid hebben we dus hier inderdaad het diciscycloheptaandiolboorzuuraniline in handen.

In deze verbinding is de aniline nog losser gebonden dan in het anilinedipyrocatechine boorzuur. In vacuo bij kamertemperatuur ontwijkt ze reeds, terwijl het terugblijvende vloeibaar wordt. Door toevoeging van aniline wordt het vloeibare residu weer vast. Ook bij verdampen van de waterige oplossing boven gec. zwavelzuur resteert een olie die door toevoeging van aniline weer vast wordt. Naast een schaal met op puimsteen verdeelde aniline echter kan men het zout door verdamping der waterige oplossing in vacuo onveranderd terugwinnen.

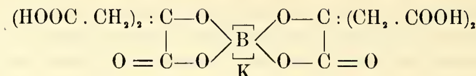
Het diciscycloheptaandiolboorzuur is dus waarschijnlijk een veel zwakker zuur dan het dipyrocatechineboorzuur en de hooge geleidbaarheidsvermeerdering van boorzuur door pyrocatechine moet dan behalve op rekening van de gunstige orientatie der OH-groepen voor een deel ook gesteld worden op rekening van den acidificeerenden invloed van het pyrocatechine als zoodanig. Dit maant aan tot voorzichtigheid in het trekken van vergelijkingen omtrent de orientatie der HO-groepen tusschen weinig in bouw op elkander gelijkende diolen, uitsluitend op grond van geleidbaarheidsmetingen. Dit punt is trouwens reeds door BÖESEKEN voorzien en o.a. ook door VAN LOON[1]) en LIEMPT[2]) aangeroerd.

Dat ook de geleidbaarheidsverhooging, welke de α-oxyzuren op het boorzuur teweegbrengen, waarschijnlijk is toe te schrijven aan de vorming van analoog gebouwde komplexe zuren, hebben wij waarschijnlijk kunnen maken door aan te toonen dat de analysen van het SCHEIBE'sche boordicitroenzuurkalium[1]) en van het zinkzout

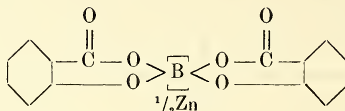
---

[1]) Proefschrift Delft, pg. 56.
[2]) Recueil 39, 359.

van het boordisalicylzuur van JAHNS in overeenstemming zijn met de formules:



en

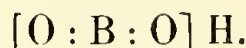


Bij het cis 1.2.tetrahydronaftalinediol en het cis 1.2.hydrindeendiol (beide geleidsbaarheidsverhoogers) is in oververzadigde oplossing door toevoeging van boorzuur eveneens de vorming van een olie waarneembaar. Aniline lost in deze oplossingen op, doch een zout kristalliseert niet uit.

Ik wil hier nog opmerken dat een nader bewijs van de konstitutie dezer boorverbindingen te leveren is, indien het gelukt om een der asymetrische derivaten b.v. het boordicitroenzuur of het nitropyrocatechinederivaat in optische antipoden te splitsen.

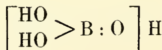
Het is dus waarschijnlijk dat wij in de sterker zure boorkomplexen de derivaten van een onbekend zuur $\left[\begin{matrix} HO\,. & & .\,OH \\ & B & \\ HO\,. & & .\,OH \end{matrix}\right] H$ moeten zien. Het hier beschreven materiaal vermag wellicht ook eenig licht te werpen op de tot nu toe in het duister gebleven konstitutie der boorzuren. Als werkhypothese willen wij thans het volgende aannemen:

1. Onder handhaving van het koördinatiegetal vier voor het borium wordt de formule voor het metaboorzuur:



$$[O : B : O]\, H.$$

2. Het *één*basische orthoboorzuur wordt opgevat als éénzijdig gehydrateerd metaboorzuur:



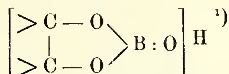
$$\left[\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > B : O\right] H$$

dat echter kan overgaan (in evenwicht is met) het echte trihydroxylboor $B(OH)_3$ waarvan de bekende esters $B(OR)_3$ zijn afgeleid. De

[1]) Ook het vrije zuur is door SCHEIBE en door mij kristallijn afgescheiden. Het is echter moeielijk te reinigen en te drogen. SCHEIBE's analyse, die ik nog niet kontroleerde, is met onze opvatting in overeenstemming.

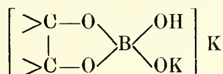
eerste vorm is vooral in waterige oplossing tot een zeker percentage aanwezig, de tweede vooral in organische oplosmiddelen zooals alkohol. De vluchtigheid van boorzuur met waterdamp zou men kunnen toeschrijven aan de aanwezigheid van $B(OH)_3$.

3. We gaan uit van het beginsel dat een aan borium gebonden hydroxylgroep bijzonder gemakkelijk esterachtige verbinding met alkoholen vormt. Het in water aanwezige $[(HO)_2B:O]H$ is daardoor in staat met tal van glykolen en α-oxyzuren ringvormige verbindingen aan te gaan van het type:



Dit zijn (evenals het boorzuur) zeer zwakke zuren.

4. Aan de andere zijde van het booratoom kan nu met een tweede molekule diol of oxyzuur onder wateruittreding een verbinding worden aangegaan. Of daarbij eerst een molekule water wordt opgenomen kunnen wij voorloopig in het midden laten. Het bestaan van dikaliumzouten, waaraan we de struktuur:



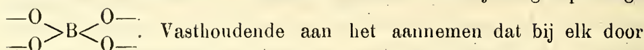
kunnen toeschrijven, pleit wellicht daarvoor, evenals de aanwezigheid van een extra molekule water in het vaste monocycloheptaandiolboorzuur van DERX en het monomannietboorzuur van FOX en GAUGE.

Een tweede molekule dioxyverbinding wordt echter in verdunde waterige oplossing slechts dàn in merkbare hoeveelheden opgenomen als zekere gunstige kondities verwezenlijkt zijn, met name bij een gunstige ruimtelijke ligging der hydroxylgroepen in het diol of oxyzuur. De neiging voor de vorming van een diverbinding is dus kleiner dan die voor de vorming der monoderivaten en de eerste schijnt derhalve zeer gevoelig te zijn voor de grootte der ringspanning in den ring. Dit feit vormt den hypothetischen grondslag van BÖESEKEN's boorzuur-methode.

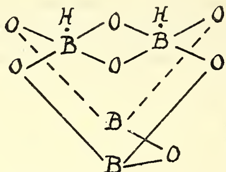
5. Het is bekend dat de polyboorzuren, wier aanwezigheid in alkalische boorzuur-oplossingen moet worden aangenomen, sterkere zuren zijn dan orthoboorzuur. Plausibele struktuurformules konden voor deze groote reeks van zuren nog niet worden opgesteld op de

[1]) In verband hiermede zal het van belang zijn om na te gaan of bij de verzeeping van $B(OR)_3$ door water een relatief bestendig tusschenprodukt $(RO)_2BOH$ is aan te toonen.

basis van trivalent boor. Wellicht bevatten ook zij de groepeering:



. Vasthoudende aan het aannemen dat bij elk door metalen vervangbaar H-atoom één pentavalent B-atoom behoort, terwijl de overige B-atomen trivalent zijn, laat zich voor een groot aantal polyboorzuren een struktuurschema opstellen. Voor het aan de borax ten grondslag liggende tetraboorzuur past b.v. het schema:[1])



Tenslotte zij nog opgemerkt dat de vraag welke plaats een drietal merkwaardige door WOHL en NEUBERG[2]) beschreven „zure boorzure esters" en mede de door GRÜN en NOSSOWITCH gevonden boorzuur-komplexen"[3]) in dit verband innemen, nog in studie moet worden genomen.

Het zij mij tenslotte vergund Prof. BÖESEKEN hartelijk te danken voor de groote belangstelling, waarvan hij voor dit (in zijn laboratorium uitgevoerde) onderzoek blijk gaf.

Organisch lab. der Technische Hoogeschool.

---

[1]) Met deze voorstelling pretendeeren wij natuurlijk niets meer te geven dan een schema.

[2]) Ber. **32**, 3488 (1899).

[3]) Sitz. Ber. der Akad. der Wiss. Wien M. N. Cl. **125**, 2B, 171 (1916).

Anatomie. — CHR. VAN GELDEREN: *„Over de ontwikkeling van Schoudergordel en episternum bij Reptiliën".*

(Aangeboden door de Heeren L. BOLK en J. BOEKE.)

In de vergelijkende anatomie onderscheidt men aan den primairen schoudergordel der meeste sauria scapula en suprascapula, coracoid epicoracoid en procoracoid. Procoracoid en coracoid worden gewoonlijk met de gelijknamige gordeldeelen der Urodela en Anura gehomologiseerd. Daartegen is GÖTTE [1]) reeds lang geleden opgekomen. Volgens hem is het op grond van de ontogenie niet te rechtvaardigen, dat men aan het z.g. procoracoid der Sauria een zóó groote zelfstandigheid toekent; want volgens GÖTTE ontstaan alle onderdeelen van het ventrale deel van den primairen schoudergordel (bij Cnemidophorus) uit één massieven aanleg. Het procoracoid der Sauria zou dus niet als vrije cranio-ventrale uitlooper van het coracoid ontstaan, om zich daarmede ventro-mediaal tot een ring te vereenigen, zooals GÖTTE dit bij Anura vond, en zooals de, in de vergelijkende anatomie, ook met betrekking tot de Sauria veelal gebezigde uitdrukkingswijze luidt. Alhoewel later WIEDERSHEIM [2]), BROOM [3]) en BOGOLJUBSKI [4]) ook bij enkele andere sauria een dergelijke ontwikkeling waarnamen, is daarvan in de hand- en leerboeken (dat van WIEDERSHEIM uitgezonderd) nog geen invloed te bespeuren. Dit is de aanleiding geweest tot de volgende mededeeling, die zich zoowel met de ontwikkeling van den primairen als van den secundairen schoudergordel (incl. episternum) bezighoudt.

In nauw verband met de vraag naar de ontogenie van het episternum staat een andere, n.l. die naar de ontwikkeling der clavicula. Daaraan zal in het volgende mede onze aandacht gewijd zijn.

Het episternum, over welks ontwikkeling wij aan RATHKE [5]) de eerste gegevens danken, zag deze onparig ontstaan tusschen de

---

1) A. GÖTTE, Archiv. f. mikrosk. Anat. Bd. XIV, 1877.

2) R. WIEDERSHEIM, Das Gliedmaszenskelett der Wirbelthiere. Jena, 1892.

3) R. BROOM, Trans. South. Afric. Philos. Soc. Vol. XVI, Pt. 4, 1906.

4) S. BOGOLJUBSKY, Zeitschr. f. Wissensch. Zool. Bd. 110, 1914.

5) H. RATHKE; Ueber den Bau und die Entwickl. des Brustbeines der Saurier. Königsberg 1853.

mediale einden der claviculae. GÖTTE acht het episternum, mede op grond van zijn parigen aanleg, ontstaan uit een caudaalwaarts omgebogen deel van den aanleg der clavicula. Verder ontstaat z. i. de clavicula als blastemateuze uitlooper van den primairen schoudergordel. Volgens GEGENBAUR [1]) daarentegen is het verband van clavicula en primairen schoudergordel secundair. HOFFMANN [2]) nam bij crocodilus den parigen aanleg van het episternum waar. Mede op grond van GÖTTE's onderzoek spreekt hij van een claviculair sternum. WIEDERSHEIM kon bij Lacerta geen eigenlijk genetisch verband van episternum en clavicula aantoonen, evenmin bij Crocodilus. Wel slaagde hij er in de clavicula, welker embryonaal bestaan door GÖTTE reeds vermoed was, in rudimentairen vorm te herkennen. Betreffende de verhouding der clavicula tot het scapulo-coracoideum deelt WIEDERSHEIM GÖTTE's meening. SCHAUINSLAND [3]) vond bij Sphenodon geen primairen samenhang van episternum en clavicula, in stadia, waarin het mediale gedeelte der laatste nog geen been bevatte. BOGOLJUBSKI vermeldt behalve een primairen samenhang van clavicula en scapulo-coracoideum een parigen aanleg van het episternum, waarin de verbeening van parige centra uit plaats heeft. De genetische verhoudingen van clavicula en episternum preciseert hij niet.

Alle onderzoekers vonden in episternum en clavicula nimmer kraakbeen. GÖTTE en WIEDERSHEIM beschrijven echter een verbeeningswijze, die sterk doet denken aan de vorming van perichondraal been om een kern van kraakbeen heen. De beenige clavicula zou eerst gootvormig zijn en daarna buisvormig. Daarin zou een weeke mergstreng, juist als een kraakbeenaanleg ingesloten worden. SCHAUINSLAND en BOGOLJUBSKI vermelden uitdrukkelijk van een zoo eigenaardig verbeeningsproces niets gevonden te hebben. Volgens hen is de mergholte ontstaan door osteoklasten-werkzaamheid.

Voor het onderzoek stonden mij ten dienste zeventien embryonen van de gewone hagedis, lacerta agilis, welke alle tot transversaal gesneden seriën werden verwerkt. (Coupe-dikte 10 μ). Bovendien bevonden zich reeds een twaalftal seriën van Gongylus ocellatus en twee van Ptychozoon homalocephalum in de collectie van het Ontleedkundig Laboratorium. De orienteering der coupes in het thoraxgebied hield ten nauwste verband met den leeftijd der embryonen. Zij waren nl. frontaal op de kaak gesneden. Bij de weinig sterke kromming in de nekstreek der oudere embryonen was dat vrijwel

[1]) C. GEGENBAUR, Untersuch. z. Vergleich. Anat. der Wirbelthiere. Zweites Heft: Schultergürtel. Leipzig 1865.

[2]) C. K. HOFFMANN, Niederl. Archiv. f. Zoologie. Bd. V, 1879.

[3]) H. SCHAUINSLAND, Archiv f. Mikrosk. Anat. u. Entw.gesch. Bd. LVI, 1900.

identiek met frontaal op den thorax. Naarmate in de jongere embryonen de nekkromming sterker was, naderde de snijrichting tot transversaal op den thorax. Bij de beschrijving van mijn bevindingen zal ik met Lacerta beginnen. Daarvoor beschikte ik over het meest volledige materiaal.

In fig. 1*a* vindt men een afbeelding van den in één plat vlak uitgebreiden schoudergordel van lacerta agilis, waarbij sternum en episternum in ligging zijn gelaten om de liggingsverhouding te demonstreeren. In fig. 1*b* werd alleen de primaire schoudergordel afgebeeld.

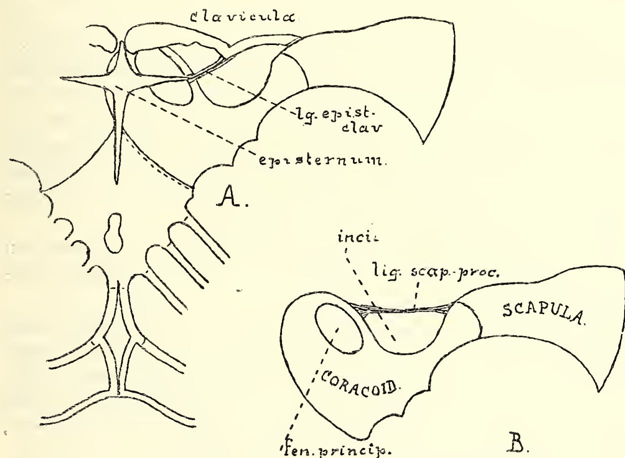


Fig. 1. Sternum en Schoudergordel van Lacerta agilis.

De primaire schoudergordel, d. w. z. de kraakbeenig gepraeformeerde, bestaat uit een dorsaal deel, scapula en de niet verbeenende, groote supra-scapula, en een ventraal deel, het coracoid, waaraan men drie onderdeelen: coracoideum s. str., procoracoid en epicoracoid pleegt te onderscheiden. Zij omsluiten een ovale opening, de fenestra coracoidea principalis (FÜRBRINGER [1]). Hiernevens bevindt zich, craniaal van de fossa glenoidalis humeralis nog een, algemeen voorkomend, fijn kanaal, waardoor de n. musc. supracoracoidei verloopt. Dit kanaal zal in het vervolg nooit onder de coracoidale vensters (vele reptilia bezitten meer dan één venster!) gerekend worden. De craniale

[1]) M. FÜRBRINGER, Jenaïsche Zeitschr. Bd. 34, 1900.

rand van den primairen schoudergordel vertoont een diepe incisura scapulo-procoracoidea, welke wordt overbrugd door een bindweefselstreng, lig. scapulo-procoracoideum en afgesloten door een bindweefselvlies, membrana scapulo-procoracoidea. Het coracoideum wordt diarthrotisch opgenomen in den sulcus articularis coracoidalis sterni. Met de suprascapula is de clavicula syndesmotisch verbonden. Tusschen de mediale uiteinden der claviculae schuift zich de craniale punt van het kruisvormige episternum in. Dit laatste is grootendeels craniaal van het sternum gelegen. Maar een klein gedeelte ligt ventraal van het sternum en is volkomen los daarvan (door bindweefsel er van gescheiden).

Het jongste embryo, dat ik kon onderzoeken, Lacerta ag. D (N.T.[1]) (ongev. 22) bezat nog geen schoudergordel. Alleen in den knopvormigen ongeleden extremiteitsaanleg was een centraal blasteem gelegen. Met den primairen schoudergordel ontbreekt ook de clavicula geheel.

In het embryo Lacerta ag. S (N.T. ongev. 24) heeft het centrale blasteem der extremiteit zich proximaal uitgebreid, als nog zeer moeilijk te begrenzen blastemateuzen schoudergordel-aanleg. Van de clavicula daarentegen is nog niets te bespeuren.

De embryonen Lacerta ag. E en F (N T. ongev. 26) bevatten een goed begrensbaren schoudergordel, die nog geheel uit verdicht mesenchym bestaat.

De aanleg der clavicula ontbreekt nog. In den humerus-aanleg vindt men reeds voorkraakbeen. De begrenzing van het coracoid ten opzichte van den groeienden sternaalaanleg is minder duidelijk geworden dan deze in embryo S. was. Bijzondere aandacht moet gevestigd worden op het feit, dat de aanleg van den schoudergordel, afgezien van het zenuwkanaal, één massief geheel is.

Embryo Lacerta ag. I (N.T. ongev. 28) is duidelijk verder ontwikkeld. In den humerus vindt men kraakbeen, dat proximaal in voorkraakbeen, waaruit ook een deel van den primairen schoudergordel bestaat, overgaat. Gordel en humerus vormen nog één, ononderbroken geheel. In dit embryo is de grens van coracoid en sternaal-aanleg bijna verdwenen: een overgangsstadium, waarop de aanleg van de definitieve gewrichtsspleet spoedig volgen zal. In den aanleg van den primairen gordel neemt het praechondrium het kaudale gebied in; de rest is nog verdicht mesenchymateus, maar volkomen homogeen.

Van den cranialen rand van het scapulo-coracoideum, dorsaal van den humerus-aanleg, gaat een blastemateuze uitlooper uit. Daarin

[1]) K. Peter, Normentafel Lacerta agilis.

is tevens reeds een zeer klein fragment beenweefsel opgetreden, geheel dorsaal, dicht bij de aanhechting aan den primairen schoudergordel.

Lacerta ag. K. (N.T. ongev. 29). De grens van coracoid en sternum wordt (nu blijvend) door een los-mesenchymateuze laag aangegeven. In het scapulo-coracoideum is de uitbreiding van het voorkraakbeen toegenomen. Dat gedeelte echter, hetwelk nog blastemateus is, heeft zijn homogeniteit verloren. (Men vergelijke reeds nu de schemata van fig. 5). Duidelijk kan men een dichteren cranialen rand onderscheiden, ook de ventro-mediale rand is dichter dan het overige blasteem. Verder verbindt een eveneens dichtere blasteemstrook den cranialen rand met het praecartilaginaire caudale deel. In deze dichtere gebieden komt echter nog geen praechondrium voor. De van den cranialen scapulair-rand uitgaande blastemateuze uitlooper is een weinig langer geworden, evenals het er in liggende beenfragment. Uit dezen uitlooper ontstaat de clavicula; wij zullen daarom in het vervolg van claviculair-uitlooper spreken. Het verband van scapulo-coracoid en claviculair-uitlooper blijkt uit de twee

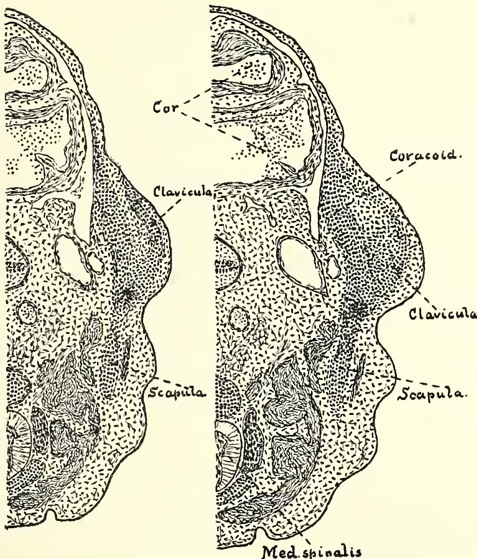


Fig. 2. Lacerta agilis K. transversaal.

onmiddellijk op elkaar volgende coupes, in fig. 2 afgebeeld. De linker coupe ligt craniaal van de rechter. In gene ziet men de ventrale uitbreiding van den clavicula-aanleg, in deze den samenhang met het scapulocoracoideum.

De donkere plek, ter plaatse waar de claviculair-uitlooper van de scapula uitgaat, geeft uitdrukking aan de celverdichting tegen het, in de eerstvolgende, niet geteekende, coupe aanwezige beenfragmentje.

Embryo lacerta ag. G (N.T. ongev. 29) onderscheidt zich van het vorige door een in ventro-mediale richting grooter geworden beenstuk in den, in dezelfde richting gegroeiden, blastemateuzen aanleg der clavicula. De blastemateuze claviculair-uitlooper van het scapulocoracoid reikt nog altijd veel verder ventraal dan het beenfragment.

Embryo Lacerta ag. H (N.T. ongev. 30). Zoowel de vorm als de histologische differentiatie van den aanleg der skeletdeelen heeft ingrijpende veranderingen ondergaan. Om de uit verkalkt kraakbeen bestaande diaphysis humeri ligt een mantel van perichondraal been. De articulatio humeri wordt aangeduid door een laagje dicht mesenchym, dat tusschen het kraakbeenige proximale humerus-einde en den schoudergordel ligt. In het scapulo-coracoid treft men overeenkomstig de ligging der scapula en van het latere coracoideum s.str. kraakbeen aan; d. w. z. in de dorsale en ventro-caudale gedeelten. De ventro-craniale helft bestaat uit voorkraakbeen en blasteem, met dien verstande, dat daar, waar men bij de adulte hagedis epicoracoid, procoracoid en lig. scapulo-procoracoideum vindt, in dit embryo voorkraakbeen wordt gevonden; en dat men ter plaatse van de toekomstige fenestra principalis en van de membrana scapulo-procoracoidea slechts verdicht mesenchym, blasteem, vindt. Overigens is zoowel de scapula in dorsale als het coracoid in ruimeren zin in ventrale richting uitgegroeid. De claviculair-uitlooper is ventro-mediaalwaarts langer geworden, vooral de erin liggende beenige kern. Bovendien treft het ons, dat caudaal van de beenige clavicula een compacte blasteem-massa tot ontwikkeling is gekomen. Welke beteekenis hieraan toekomt zal later duidelijk worden.

Embryo Lacerta ag. J. (N.T. ongev. 31). De organen, waarvan de ontwikkeling hier nagegaan wordt, vertoonen geen ingrijpende veranderingen t. o. v. embryo H. In het scapulo-coracoid is meer kraakbeen aanwezig dan te voren. De afgrenzing van het praechondrium tegen het blasteem is gemakkelijker uitvoerbaar geworden. Het blastema, waarvan de beenige clavicula den cranialen rand inneemt, is in omvang toegenomen, maar het is nog volkomen homogeen. Zonder eenigen twijfel is het los van het eronder (eigenlijk dorsaal

ervan) liggend coracoid. Men vergelijke reeds nu de schemata van fig. 6.

Embryo Lacerta ag. L (N.T. ongev. 31). Hierin zijn vele in het vorige embryo nog praechondrale gedeelten kraakbeenig geworden. Het blastema, waarvan de beenige clavicula den cranialen rand inneemt, is in omvang toegenomen, maar nog homogeen. De beenige clavicula is nu bijna even lang als het claviculair blasteem. In de ventrale mediaanlijn is nog altijd een duidelijke scheiding tusschen de beiderzijdsche claviculair-blastemen aanwezig.

Die partijen van het coracoid, welke in het vorige embryo nog blasteem waren, zijn in dichtheid achteruit gegaan, wat lichter geworden. (fenestra principalis en membr. scapulo-procoracoidea). Het latere lig. scapulo-procoracoideum is praechondraal gebleven. Pro- en epicoracoid bestaan nu uit kraakbeen. In fig. 3 zijn uit deze serie een viertal coupes afgebeeld (niet direct op elkaar volgend). Coupe *a* bevat het procoracoid, het lig. scapulo-procoracoideum en de scapula; coupe *b* gaat (meer caudaal) reeds door de latere membrana scapulo-procoracoidea; coupe *c* bevat tevens de blasteemverdunning, die aan de latere fenestra principalis beantwoordt; coupe *d* eindelijk bevat alleen coracoideum s. str. (en scapula).

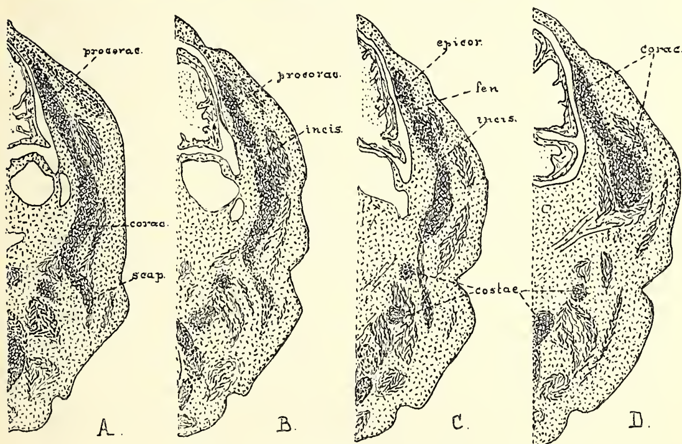


Fig. 3. Lacerta agilis L. transversaal.

Embryo Lacerta ag. N. (N.T. ongev. 32). Het geheele definitieve coracoid in ruimeren zin is nu in kraakbeen aanwezig. In de overbrugging der incisura scapulo-procoracoidea is het voorkraakbeen

afgenomen ten gunste van blasteem. De, in het vorige embryo reeds ingeleide, verdunning van het aan de membrana scapulo-procoracoidea en aan de fenestra principalis beantwoordend blasteem is voortgeschreden. De definitieve vorm van incisura en fenestra kan goed herkend worden.

In het caudaal aan de clavicula aansluitende blastema is een nog geringe centrale verdunning opgetreden. Tegelijk wordt in de onverdund gebleven, mediale en caudale omgrenzing van het verdunde centrum, een klein spoor beenweefsel aangetroffen, op een plaats, ten naasten bij overeenkomend met het kruispunt van het definitieve episternum. De blastemateuze mediale einden der claviculae zijn niet scherp meer begrensd; verband van beide over de mediaanlijn bestaat nog niet.

Embryo Lacerta ag. O. (N.T. ongev. 32). De veranderingen aan den primairen gordel zijn hier tot de niet-cartilaginaire partijen beperkt. Ter plaatse van de incisura scapulo-procoracoidea en van de fenestra principalis is de weefselverdunning vrijwel volledig; uit het eens aanwezige blasteem is bijna een dun bindweefselvlies geworden. In den cranialen rand der membrana scapulo-procoracoidea kan men een dikkeren streng onderscheiden, waarin nog een paar praechondrium-eilandjes zijn gelegen als overblijfselen van een geheel voorkraakbeenige overbrugging. In het retroclaviculaire blasteem is de centrale verdunning verder voortgeschreden. Fig. 4 brengt vijf gedeeltelijke afbeeldingen van coupes uit deze serie. Telkens werd precies tot aan het mediaalvlak geteekend. Tusschen linker- en rechter clavicula bevond zich nog los mesenchym. Fig. *a* de beenige clavicula is grootendeels overlangs getroffen. In fig. *b* ziet men van de clavicula alleen nog het verdikte mediale einde. Lateraal daarvan volgt een dunner blastemateus gebied, (verdund centrum) nog meer lateraal de doorsneden caudale rand. In afb. *c* is alleen het verdunde centrum, met mediaal en lateraal daarvan, de caudale omranding getroffen. Van het claviculaire been is niets meer te bespeuren. Afb. *d* en *e* zijn staartwaarts van het verdunde centrum gekozen. In beide is eenig episternaal been getroffen. Afb. *e*, de meest caudale, vertoont het laatste stukje van het retroclaviculaire blastema.

Embryo Lacerta ag. M. (N.T. ongev. 33). Hierin is de verdunning tot een bindweefselmembraan volledig ter plaatse van incisure scapulo-procoracoidea en van fenestra principalis. Afgezien van een voorkraakbeen-eilandje bestaat de incisuur-afsluiting uit een bindweefselstreng, ligament. De centrale verdunning van het staartwaarts van de beenige clavicula gelegen blastema, heeft ook hier vrijwel geleid tot het ontstaan van een bindweefselmembraan. Het beenige epister-

num is in omvang toegenomen. Er is dus nu één samenhangend complex aanwezig bestaande uit een dunnen beenigen episternaal-

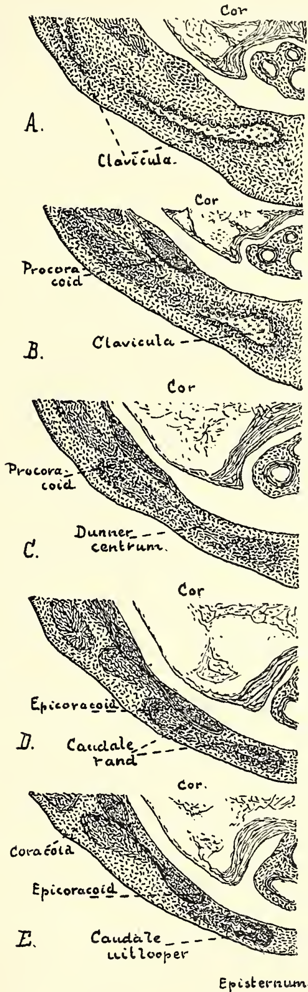


Fig. 4. Lacerta agilis O. transversaal.

dwarsbalk (in de caudale begrenzing gelegen), vanwaar men tot ventraal van de gelijkzijdige sternaallijst een dunnen blasteemstreng kan volgen, en waarin een nog veel dunner (misschien zelfs plaatselijk onderbroken) beenstaafje gevonden wordt. In dit embryo wordt dus voor het eerst, ventraal van den sternaal-aanleg, een klein gedeelte van het episternum aangetroffen. Van den dwarsbalk, lateraal- en craniaalwaarts loopt een blasteemstreng (eveneens caudale rand), die aan de clavicula tot insertie komt. Ten slotte vormt de mediale begrenzing een blasteemstrook, waarin later de helft van het craniale episternaalpuntje tot ontwikkeling zal komen. Het complex van claviculair- en episternaal-aanleg is met dat der andere lichaamshelft verbonden ter hoogte van clavicula en episternaal-dwarsbalk; de caudale uitloopers zijn nog gescheiden.

Embryo Lacerta ag. P (N.T. ongev. 33). In dit embryo zijn de sternaallijsten craniaal reeds versmolten. Aan den primairen schoudergordel is, afgezien van een beginnende kraakbeen-verkalking, alleen te vermelden het voorkomen van een kraakbeeneilandje in het lig. scapulo-procoracoideum. De coracoidea hebben de mediaanlijn overschreden, zijn dus gedeeltelijk over elkaar heen geschoven. De centrale verdunning in den episterno-claviculair-aanleg heeft geheel plaats gemaakt voor de membrana episterno-clavicularis. In den caudalen rand heeft de episternaal dwarsbalk zich verlengd. Het laterale uiteinde is ligamentair aan de clavicula gehecht. Het, nu onparig geworden, episternum heeft tevens een craniale punt, die zich tusschen de beide claviculae inschuift, verkregen. Op dwarse doorsneden vertoont deze wel sporen van een parigen aanleg, (diepe mediane groeve aan de dorsale zijde); den parigen beenigen aanleg heb ik echter niet gezien. Aan de mediale helft der clavicula kan men een dikken, cranialen rand en een dunner caudaal beenblad onderscheiden. Het laatste is blijkbaar een verbeend gedeelte der claviculo-episternaal-membraan.

Embryo Lacerta ag. Q (N.T. ongev. 33—34) heeft de cranio-caudale afmeting van het episternum haar definitieve relatieve grootte bereikt. Enkele dwarse coupes vertoonen een parige craniale episternaalpunt. Die parigheid is echter maar locaal. Niettemin meen ik hierin het bewijs te moeten zien, dat ook dit deel van het beenig episternum parig wordt gevormd, zoodat dan het geheele beenige episternum oorspronkelijk parig was. In den primairen schoudergordel heeft de verkalking zich uitgebreid.

Van embryo Lacerta ag. R (N.T. ongev. 34—35) waarin de hier beschouwde skeletdeelen alle hun definitieven vorm, alhoewel in het klein, bereikt hebben, valt alleen te vermelden, dat in het lig.

scapulo-procoracoideum nog steeds kraakbeenresten te vinden zijn.

Wanneer het scapulo-coracoideum in praechondrium en later in kraakbeen overgaat, blijft tusschen dit en de beenige clavicula in, een smalle weefselstrook op het blasteem-stadium staan. Men kan nu voor het eerst van een syndesmosis scapulo-clavicularis spreken al was het verband van scapula en clavicula reeds lang aanwezig. Eerst met de histologische differentiatie van het scapulocoracoideum wordt het mogelijk het grensgebied als syndesmosis aan te wijzen.

Van Gongylus ocellatus beschikte ik over elf seriën. Oudere stadia zooals P, Q en R van Lacerta waren daar niet bij. Daar ik evenmin over een volwassen exemplaar als over een goede afbeelding van den schoudergordel van Gongylus beschikte, ben ik gedwongen den volwassen schoudergordel te beschrijven aan de hand van enkele aan de literatuur ontleende gegevens. Van den primairen schoudergordel bevat het coracoid alleen een fenestra principalis (afgezien van den canalis nervi supracoracoidei) juist als bij Lacerta; en tevens vertoont de craniale rand van het scapulo-coracoideum een diepe uitbochting. De clavicula, n.l. het dunne, medio-caudale gedeelte daarvan, heeft volgens Siebenrock een zeer grilligen caudalen rand.

Embryo Gongylus oc. T bezit een blastematenzen schoudergordel, met den humerus continu. In de diaphysis humeri vindt men reeds praechondrium. Van de clavicula is nog niets te bespeuren. Het vaag begrensde scapulo-coracoideum bestaat overal uit blasteem van gelijke dichtheid. Het sternum ligt op eenigen afstand van het coracoideum. Dit embryo, evenals Gongylus oc. G, die dezelfde ontwikkelingsgraad vertoont, correspondeert dus met Lacerta ag. S.

De embryonen Gongylus oc. A en B zijn ten naasten bij even oud. Wegens de beter behouden kleuring leg ik aan de beschrijving embryo A ten grondslag. De humerus-diaphyse bevat kraakbeen, dat proximaal in voorkraakbeen overgaat. Dit zet zich continu in het scapulo-coracoideum voort, is daarin echter beperkt tot het aan den humerus grenzend gebied. Overigens is de primaire gordel blastemateus, alleen scherper begrensd dan in embryo T. In dit stadium is de sternaalaanleg (voorbijgaand) met het coracoid vrijwel tot één blastemateus continuum geworden. Van den cranialen rand der scapula gaat in ventrale richting een blastemateuze claviculair-uitlooper uit. In het dorsale deel hiervan trof ik reeds een klein fragment beenweefsel aan. Het scapulo-coracoideum vormt nog één compact geheel. Dit embryo komt dus overeen met Lacerta ag. I.

Embryo Gongylus oc. D. (embryo C vertegenwoordigt hetzelfde stadium). Juist als bij Lacerta ag. embryo J. is hier het scapulo-

coracoideum grootendeels kraakbeenig (scapula, coracoideum s. str.). Epicoracoid en procoracoid zijn nog praechondraal. Twee verdund blastemateuze plekken zijn ontstaan; zij komen overeen met de fenestra principalis en met de incisura scapulo-procoracoidea. De laatste is door een praechondrium bevattende streng afgesloten. Het claviculair blasteem, en ook de daarin gelegen beenige clavicula zijn langer geworden (in ventro-mediale richting). Tusschen clavicula en de voorkraakbeenig-kraakbeenige scapula vertegenwoordigt een blasteem gebleven strook de syndesmosis claviculo-scapularis.

In het nu volgende embryo Gongylus oc. E. hebben de dunner-blastemateuze partijen in den primairen gordel plaats gemaakt voor dunne bindweefselvliezen, m.a.w. de fenestratie is volledig. Het lig. scapulo-procoracoideum bevat praechondrium, dat met het kraakbeen van den gordel niet dan door ligament verbonden is. Het beenweefsel in den claviculair-aanleg is in omvang toegenomen.

In de nog resteerende, oudere embryonen is aan het scapulo-coracoideum niet veel nieuws op te merken, (toeneming in grootte en beginnende verkalking). De verdere ontwikkeling van den claviculair-aanleg kon niet gevolgd worden. In de oudere embryonen dringt deze nl. op in den ventralen lichaamswand, en daar de claviculair-aanleg kort onder de huid ligt, is het in frontaal gesneden seriën niet wel uitvoerbaar de celverdichting onder de ten naasten bij tangentieel gesneden borsthuid af te grenzen van den blastemateuzen claviculair-aanleg. Om dezelfde reden kon de ontwikkeling van het episternum niet in details gevolgd worden. In de oudste seriën was een parige, beenige episternaal-aanleg aanwezig. (Gongylus oc. K. en L.). De episternaalaanleg van één lichaamshelft is door mij te anderer plaatse afgebeeld (fig. 6). [1])

Ptychozoon homalocephalum. Embryo A. is nog zeer jong, de diaphysis humeri bevat nog geen kraakbeen. De schoudergordel-aanleg hangt met den humerus-aanleg continu samen. Het blastemateuze scapulo-coracoideum is nog vrij vaag gecontoureerd. De mesenchymverdichting, waaruit het is opgebouwd, is geheel homogeen. Van de in het adulte scapulo-coracoid voorkomende fenestra principalis is nog niets te vinden; evenmin van de incisura scapulo-procoracoidea. De beenige clavicula, of zelfs de blastemateuze aanleg ervan, ontbreekt nog.

Ptychozoon embryo B. Om de diaphysis humeri ligt een mantel van perichondraal been. In den primairen schoudergordel vindt men kraakbeen. De meer craniale partijen zijn nog praechondraal (epico-

---

[1]) Ch. van Gelderen, Proceedings. Kon. Acad. v Wetensch. Vol. XXIV, 1922.

racoid!). De fenestratie van het eerst homogene, compacte coracoideum is reeds vrij volledig. De verhoudingen zijn dus geheel overeenkomstig met het bij Lacerta J en Gongylus D—E gevondene.

Van den cranialen rand van het scapulo-coracoideum gaat de beenige clavicula uit; door syndesmosis met de scapula verbonden. Aan de clavicula sluit zich juist als bij Lacerta een retroclaviculair blastema aan. Van het episternum zijn nog geen beensporen te vinden.

Het onderzoek van de embryonen van Gongylus en Ptychozoon heeft dus geleid tot bevestiging van een groot deel der bij Lacerta waargenomen feiten: het ontstaan der fenestra principalis en der incisura scapulo-coracoidea, door reductie van gedeelten van een, ab origine compacten primairen schoudergordel; en ook de primaire samenhang van den aanleg der blastemateuze clavicula met het scapulo-coracoid. Een ander deel van het bij Lacerta gevondene kon niet verder geverifieerd worden: de ontwikkeling van elke episternumhelft in samenhang met een aanleg der homolaterale clavicula.

Op de casuistische beschrijving in het voorgaande volge nu aan de hand van de schemata in figg. 5 en 6 vereenigd de samenvatting van de ontwikkeling der beschouwde skeletdeelen

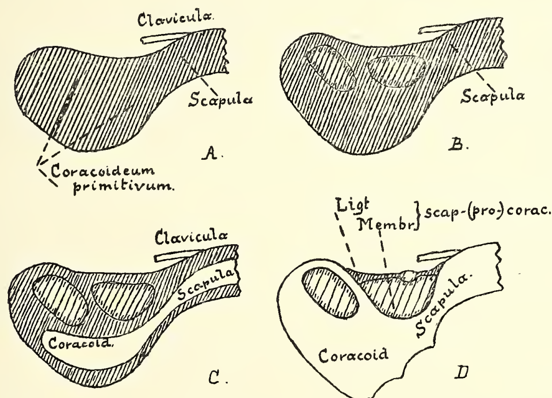


Fig. 5. Lacerta agilis. Schemata v/d. ontw. v/h. coracoid.

Zoowel bij Lacerta als bij Gongylus en Ptychozoon vertoont het coracoideum in jeugdige stadia geen enkel spoor van de fenestra principalis. Ook het gebied van de latere incisura scapulo-procora-

coidea vormt nog een deel van den homogenen, compacten aanleg van het scapulo-coracoideum. Wanneer in het vervolg een progres-

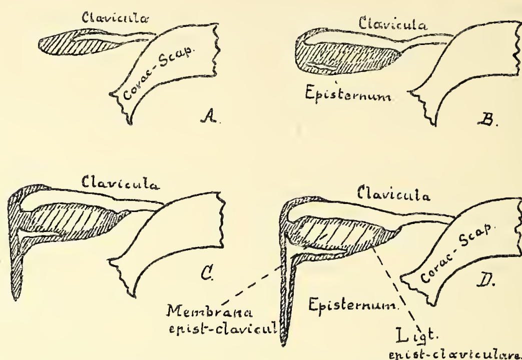


Fig. 6. Lacerta agilis. Schemata v/d. ontw. v/d. secundairen schoudergordel.

sieve histologische differentiatie optreedt, daar waar scapula, coracoideum s.str., epi- en procoracoid zullen ontstaan (kraakbeenvorming) gaan daarmede regressieve veranderingen ter plaatse van de fenestra principalis en van de incisura scapulo-coracoidea gepaard, nl. verdunning van het blastema en eindelijk reductie tot een dun bindweefselvlies. De craniale afsluiting van de incisura neemt aan deze regressieve veranderingen niet zoo volledig deel. In het lig. scapulo-procoracoideum bevinden zich in de oudste embryonen nog steeds kraakbeen-eilandjes, die bewijzen, dat dit ligament een gereduceerd deel van het coracoid (in ruimeren zin) is. In fig. 5 geven vier schemata een ontwikkelingsgang van het coracoideum aan. In de figuur is het scapulaire einde der clavicula telkens ongearceerd, en in denzelfden vorm, aangegeven. In den primairen gordel beteekent arceering blasteem, of voorkraakbeen, of bindweefselmembraan, al naar de dichtheid. Ontbrekende arceering wijst kraakbeen aan. Het ab origine aanwezige zenuwkanaal is weggelaten. Verdere toelichting tot de figuur kan achterwege blijven. Genetisch zijn dus én de fenestra principalis, én de incisura scapulo-coracoidea, d.w.z. de deze afsluitende membranen, deelen van den schoudergordel. Het lig. scapulo-coracoideum is a. h. w. een gereduceerd procoracoid.

Wat betreft het episternum: In het jongste embryo, waarin een blastemateuze claviculair-aanleg werd gevonden, hing deze continu samen met den primairen schoudergordel. Daaruit leid ik een genetisch verband af, in dien zin, dat het claviculair-blastema ontstaat als

uitlooper van het scapulo-coracoid. Nog altijd kan men mij tegenwerpen, dat het stadium, waarin deze samenhang nog niet bestond, mij niet in handen is gekomen. Daarentegen ware dan mijnerzijds aan te voeren, dat het been in de blastemateuze clavicula het eerst dorsaal optreedt en zich in ventrale richting vergroot, een verschijnsel, dat m. i. ook sterk pleit voor het ontstaan van de clavicula als uitlooper van het scapulo-coracoideum.

De verdere ontwikkeling van het claviculair-blasteem vat ik in het kort samen aan de hand van de schemata van fig. 6. In afb. *a* is in den blastemateuzen aanleg der clavicula reeds een vrij groote beenige clavicula aanwezig. In afb. *b* doet deze zich nog slechts voor als een beenstrook, gelegen in den cranialen rand, van een groot, overigens homogeen blastema. In afb *c* is in het genoemde blastema een verdere differentiatie ingetreden. Het bestaat nu uit een cel-armer geworden centrum en een dichter mesenchymateuzen rand. In dezen, die een deel van het episternum voorstelt, treedt een begin van been op. Bovendien is een dunne caudaal gerichte, blastemateuze uitlooper opgetreden. Afb. *d* eindelijk geeft den toestand van het episternum aan, vlak voordat linker- en rechteraanleg tot een onparig episternum zullen versmelten. Uit één blastema ontstaan dus één clavicula + de helft van het episternum; vermeerderd met de tusschen beide gelegen membrana episterno-clavicularis, welke niets anders is dan het gereduceerde centrum van het oorspronkelijk homogene blastema, en met het strengvormige lig. episterno-claviculare, dat in den lateralen rand van de gelijknamige membraan ligt.

Wanneer men nu overweegt, dat van dezen gemeenschappelijken aanleg het eerst alleen dat deel bestaat, waaruit de clavicula ontstaat, dan meen ik te mogen besluiten: Het episternum wordt parig aangelegd, vanuit den aanleg van de clavicula. Deze ontstaanswijze vereischt: zonder clavicula geen episternum, een toestand, die bij de Rhiptoglossa voorkomt. De toestand, dien men bij adulte crocodilia aantreft (wèl een episternum, geen claviculae) wordt verklaard door Wiedersheim's bevinding: embryonen van crocodilus bezitten wèl een rudimentaire clavicula. Van de eigenaardige verbeeningswijze der clavicula, o. a. door Götte beschreven, heb ik niets kunnen vinden.

Nu moet nog worden nagegaan welke vergelijkend anatomische gevolgtrekkingen uit het voorafgaande voortvloeien.

In de groote samenvattende werken over vergelijkende anatomie komt de door Gegenbauer geformuleerde meening tot uiting; d. w. z. aan de craniale begrenzing der fenestra principalis wordt een groote zelfstandigheid toegekend. Deze begrenzing, het procoracoid, zou het homologon zijn van het gelijknamige schoudergordeldeel der Anura,

Urodela en Chelonia. Het procoracoid zou dus in twee hoofdtypen voorkomen: als cranio-ventrale uitlooper van het coracoideum, bij Urodela en Chelonia, als craniale rand van een venster bij Anura en Sauria. Sphenodon mist een procoracoid. De publicatiën van Götte, Wiedersheim, Broom en Bogoljubski hebben daarin geen verandering vermogen te brengen. Nu komt het coracoideum (in ruimeren zin) der Sauria in zeer verschillende vormen voor, nl. 1° geheel zonder vensters bij Sphenodon en Chamaeleo; 2° met één venster, waaraan men op grond van zijn groote verspreiding den naam fenestra principalis (Fürbringer; ,,Hauptfenster'' Gegenbauer) heeft gegeven; 3° met, behalve de fenestra principalis nog één of meer ,,Nebenfenster''. Deze zouden geen morphologische waarde hebben, het ,,Hauptfenster'' wel. Nu weten wij door Götte, dat bij Cnemidophorus spec. (3e groep: één hoofd- en twee bijvensters) alle vensters secundair ontstaan door regressie van schoudergordeldeelen, m. a. w. dat het vroeg-embryonale Saurier-coracoid denzelfden vorm heeft als dat van Sphenodon. En bovendien volgt uit de bovenstaande beschrijving van de ontwikkeling van het coracoid der hagedis, dat de incisura scapulo-procoracoidea dezelfde genese heeft als het dorsale venster van Cnemidophorus; maar bij Lacerta wordt ook de craniale afsluiting vrijwel volkomen (op de kraakbeenresten na) gereduceerd. Ook het enkelvoudig gevensterde coracoideum van Lacerta bezit dus, al lijkt het paradoxaal, een tweede, dorsaal venster. Dientengevolge is het zg. procoracoid van de hagedis de som van wat men bij meervoudig gevensterde coracoidea procoracoid en mesocoracoid noemt (mesocoracoid ligt tusschen fenestra principalis en dorsaal ,,Nebenfenster''). Door de procoracoid worden dus reeds in de orde der Sauria ongelijke gordelgedeelten verstaan.

Zoowel dit feit als de ontwikkeling van het coracoid (in ruimeren zin) doen mij de zijde van Götte kiezen: het geheele ventrale deel van den primairen schoudergordel der Sauria, gevensterd of niet, beantwoordt alleen aan het coracoideum der Urodelen en Anuren. Van de laatsten toonde immers Götte reeds aan, dat hun schoudergordel (met één venster) niet zijn definitieven vorm verkrijgt door fenestratie; maar dat deze een Urodelen-stadium doorloopt (Rana esculenta). Het feit, dat de adulte schoudergordel van Lacerta overeenkomst vertoont met dien van Rana b.v., berust dus op caenogenese. De onderdeelen van beider schoudergordels zijn niet homoloog.

De crocodilia, welken een procoracoid ontbreekt, bezitten dan, evenals Sphenodon en Chamaeleo, een coracoid, dat homoloog is met de geheele pars coracoidea van den primairen gordel van Lacerta. Kortom, zoover als onze kennis nu reikt (over de Chelonia bestaan

geen ontogenetische data) zijn wij bij geen reptiel gedwongen een procoracoid aan te nemen, dat homoloog is met het procoracoid der Amphibia.

Door Gegenbaur werd de homologie van het episternum der reptilia en der mammalia gepostuleerd; blijkbaar zag hij in den verschillenden histologischen bouw (reptilia: been; mammalia: kraakbeen of been) en in de verschillende histogenese (reptilia: desmale-; mammalia: chondrale verbeening) geen bezwaar. Wel werd door Gegenbaur als bezwaar gevoeld, dat het episternum der Sauria ventraal, en dat der zoogdieren craniaal van het sternum is gelegen. Een ander zwak punt in de leer dezer homologie is daarin gelegen, dat het episternum der zoogdieren algemeen als claviculair sternum wordt begrepen, d.w.z. dat men in dit episternum een product der claviculae ziet, en dat daarentegen de meeste onderzoekers, die zich met het episternum der Reptilia bezighielden, er niet in slaagden een genetisch verband van clavicula en episternum aan te toonen.

Alleen Götte zag (bij Cnemidophorus) het episternum als caudalen uitlooper van de clavicula ontstaan. Welnu, uit de voorgaande casuistiek blijkt de genetische samenhang van clavicula en episternum, al is die bij Lacerta niet zoo eenvoudig als door Götte voor Cnemidophorus werd beschreven. Daarmede is een nieuwe overeenkomst met het episternum der zoogdieren gevonden. Verder hebben wij gezien, dat de episternaalhelften eerst geheel kopwaarts van de borstbeenhelften liggen. Later pas, bij het ontstaan van den longitudinalen balk, komt secundair een klein gedeelte van het episternum der Sauria ventraal van het sternum te liggen. De verschillende ligging van het episternum blijkt dus slechts ten deele te bestaan, en zij treedt secundair op. Als eenige moeielijkheid bij de homologiseering van de episterna van Reptilia en Mammalia blijft dan het histogenetisch verschil. En dat men daaraan niet te veel beteekenis mag hechten (in het algemeen) is door Gaupp[1]) aangetoond.

Wat betreft de clavicula, van welker aanleg mijn onderzoek den primairen samenhang met het scapulo-coracoideum bevestigde: het lijkt mij vooralsnog raadzaam, mij niet te mengen in den strijd, die over haar homologie gevoerd wordt, al lijkt mij de door Götte ontwikkelde theorie (homologie van de clavicula met het „procoracoid" der Amphibia, hetwelk hij dan ook clavicula noemt) en waarvan zich ook Wiedersheim[2]) mede op grond van eigen onderzoe-

---

[1]) E. Gaupp, Kopfskelett. in Hertwig's Handbuch. Jena, 1905.

[2]) R. Wiedersheim, Grundrisz d. Vergl. Anat. d. Wirbelthiere. Vierte Aufl. Jena 1898.

kingen, een aanhanger heeft getoond (in den laatsten druk van zijn „Vergleichende Anatomie" is WIEDERSHEIM van meening veranderd; het is mij niet gelukt te vinden waarom), veel aanlokkelijks te bezitten.

SAMENVATTING.

1. Vensters in den schoudergordel der Sauria ontstaan secundair, in een gordel van het type van Sphenodon.

2. De incisura scapulo-(pro-) coracoidea is eveneens venster, waarvan de craniale rand, op enkele kraakbeenresten na, tot een ligament is gereduceerd.

3. De clavicula ontstaat als blastemateuze uitlooper van het scapulo-coracoideum.

4. Het episternum ontstaat uit een parigen aanleg. Deze aanleg is het product van den aanleg der homolaterale clavicula.

5. Zoolang omtrent de ontwikkeling van den gordel der Chelonia geen gegevens bestaan, dwingt niets ons bij eenig reptiel een procoracoid, met dat der Amphibia homoloog, aan te nemen.

Scheikunde. — P. van Romburgh: *„Over eenige derivaten van s. dichlooraceton"*.

Bij een onderzoek, dat nog in gang is en vermoedelijk langen tijd in beslag zal nemen, werden met s. dichlooraceton enkele verbindingen verkregen, waarvan hieronder een korte beschrijving moge volgen:

Semicarbazon van s. dichlooraceton.

Voegt men s. dichlooraceton (1 Gr.), opgelost in zoo weinig mogelijk alcohol, bij eene geconcentreerde waterige oplossing van semicarbazide, waarbij een paar druppels azijnzuur zijn gevoegd, dan neemt men bij het samenbrengen der oplossingen eene duidelijke warmteontwikkeling waar.

Voegt men, na afkoeling, bij dit heldere mengsel druppelsgewijze water, dan ontstaat er een wit praecipitaat van het carbazon. Men moet dit niet, zooals gewoonlijk geschiedt, verwarmen, omdat het dan in oplossing gaat en zich onder bruinkleuring ontleedt. Beter doet men dus met het praecipitaat onmiddellijk af te zuigen en met weinig water af te wasschen. Laat men het filtraat eenige dagen staan, dan bevat het vrij veel neerslag, dat zoowel in uiterlijk als door een stekenden reuk van het semicarbazon is te onderscheiden. Ook bij het omkristalliseeren van het semicarbazon moet men er rekening mede houden, dat de stof voor hitte zeer gevoelig is. Verwarmt men b.v. een benzolische oplossing eenigen tijd op het waterbad, dan scheiden zich bij afkoeling geel gekleurde, scherp riekende kristallen af.

Uit water en benzol kristalliseert het in fijne, kleurlooze kristallen, die bij 120° smelten. (Analyse: Cl 38.37, N 23.0; ber. voor $(CH_2Cl)_2$ CN.NH.CONH$_2$ Cl 38.49, N 22.88).

2. *Dibenzoaat van dioxyaceton.*

Deze verbinding verkrijgt men op de volgende wijze:

s. Dichlooraceton (8 Gr.) verhit men met kaliumbenzoaat (24 Gr.) en alkohol (100 Gr.) gedurende 6 uren in het waterbad in een kolf, waarop een koeler.

Vervolgens distilleert men den alkohol af en trekt het vaste residu met aether uit. Na filtratie verdampt men het oplosmiddel en houdt

dan een bruingekleurde vaste stof over, die men met een weinig aether wascht, waardoor de bruine kleur wordt weggenomen. Na tweemaal kristalliseeren uit alkohol verkrijgt men fraaie, lange, kleurlooze naaldjes, die bij 120° smelten. Dit product was chloorvrij.

Analyse: C 68.01, 68.16, H 5.18, 4.75.

Ber. voor $C_{17}H_{14}O_5$ C 68.37, H 4.74.

Het benzoaat van dioxyaceton lost noch in water, noch in natriumcarbonaat-oplossing op. Het reduceert bij verhitting FEHLING's proefvocht, niet zoo gemakkelijk echter als het benzoaat van acetol.

3. *Inwerking van metalen op s. dichlooraceton.*

Door inwerking van metalen, b.v. van natrium of zink zou men kunnen verwachten de vorming hetzij van cyclopropanon, hetzij van p. cyclohexaandion. Het gelukte echter tot nu toe niet met zekerheid het ontstaan van een dezer stoffen aan te toonen, want verhit men s. dichlooraceton, opgelost in benzol of in xylol, met natrium, dan bedekt dit zich met bruine korsten en er ontstaan bruine, niet te definieeren producten. Evenmin gaf zinkstof en absolute alkohol tot nu toe resultaat. Inwerking van zink en ijsazijn gaf niet, zooals bij dijoodaceton [1]) onder dezelfde omstandigheden, aceton, maar er ontstond een brandbaar gas, waaruit zich, bij —80°, in geringe hoeveelheid een chloorvrije vloeistof afzette, waaruit met semicarbazide een semicarbazon ontstond, dat scherp bij 156° smolt, ook na omkristalliseeren uit alkohol.

Een N-bepaling gaf 36.82 en 37.03 %, terwijl het semicarbazon van cyclopropanon 37.17 vereischt. De hoeveelheid van het reactieproduct was echter zoo gering, dat van een verder onderzoek voorloopig moest worden afgezien.

Den Heeren KRUISHEER en TENDELOO komt een woord van dank toe voor de bij dit onderzoek verleende hulp.

Utrecht. *Org. Chem. Lab. d. Univ.*

1) VÖLKER, Ann. 192, 97 (1878).

Biochemie. — B. SJOLLEMA en J. E. VAN DER ZANDE: *„Synthetische werking van in de runderpens voorkomende bacteriën."* (Mededeeling uit het Scheikundig laboratorium der Veeartsenijkundige Hoogeschool.)

(Aangeboden door de Heeren C. EYKMAN en P. VAN ROMBURGH.)

De vraag of de bacterieële processen, die zich in de vóórmagen der herkauwers afspelen, voor de stofwisseling dezer dieren van belang zijn,[1]) verdient meer dan vroeger onze aandacht, nu beproefd is om herkauwers te voeden met ureum, bereid met behulp van luchtstikstof.

Immers de beteekenis, welke de toediening van ureum, in plaats van eiwit, voor het dier bezit, hangt zeer af van het vermogen van de bacteriën der vóórmagen om uit ureum plus stikstofvrije stoffen de aminozuren te maken, die de hoogere dierlijke wezens zelf niet kunnen opbouwen.

Tot de voor hoogere dieren en den mensch onontbeerlijke aminozuren behoort het tryptophaan. Van het tyrosine mag het als zeer onwaarschijnlijk worden beschouwd, dat het door de zoogdieren uit niet-aromatische stoffen gesynthetiseerd kan worden.

Van deze beide stoffen werd door ons nagegaan of zij door de bacteriën, welke in de runderpens voorkomen, kunnen worden opgebouwd, wanneer behalve ammoniak geen andere stikstofbron ter beschikking staat dan ureum, asparagine of asparaginezuur.

Het onderzoek werd als volgt verricht.[2])

Bij het slachten werd pensinhoud in een steriele flesch met glazen stop overgebracht.[3])

Met een sterielen draad werd een weinig van den pensinhoud (en wel van de troebele vloeistof na verwijdering van de grove deelen)

[1]) Hier moge gewezen worden op de vorming van vluchtige zuren in de pens uit suiker, vroeger door een van ons (B. S.) aangetoond. Zie Bericht III van het 5de Internationale Congres voor toegepaste scheikunde, Berlijn 1903, p. 825.

[2]) Deze weg werd o. a. gevolgd omdat in het troebele penssap (ook bij flinke verdunning) bacteriegroei niet rechtstreeks is te constateeren en ook omdat wij quantitatieve gegevens omtrent de tryptophaanvorming wenschten.

[3]) Wij betuigen hier gaarne onzen dank aan de Heeren HOEFNAGEL en DE GRAAF resp. Directeur en Onderdirecteur van het Abattoir te Utrecht, voor hunne welwillende medewerking, waardoor het ons mogelijk was het voor deze proeven benoodigde materiaal te verkrijgen.

overgebracht in steriele voedingsoplossingen, die zich in met watten afgesloten Erlenmeyerkolfjes bevonden en daarin een circa 1 á 1½ cM. hooge vloeistoflaag vormden. De kolfjes werden in een broedstoof bij 36° C. weggezet. De proeven werden dubbel ingezet. Wanneer de bacteriën een voldoenden groei vertoonden — wat in circa 2 dagen het geval was — werd een van beide op de aanwezigheid der bovenbedoelde aminozuren onderzocht; de andere bleef in de broedstoof. Bovendien werd er een nieuwe voedingsoplossing mede geënt. Wij gebruikten steeds de oplossing van USCHINSKY, al of niet gewijzigd volgens de onderstaande opgaven. [1])

Aangezien de p_H van de pensinhouden circa 7,4 was, zorgden wij voor dezelfde p_H van onze voedingsoplossingen.

Voor het aantoonen van tryptophaan werden de reacties van VOISENET (met HCl, formaldehyde en nitriet) en van HOPKINS-COLE (met H_2SO_4 en glyoxylzuur) gebruikt. Op tyrosine werd met MILLON's reagens onderzocht. Het reactief van VOISENET geeft met indol een andere kleur dan met tryptophaan. Op indol werd met dimethylpara amidobenzaldehyde in aetherische uitschudding gereageerd.

De oplossing van USCHINSKY al of niet gewijzigd, maar altijd zonder een aromatische of heterocyclische verbinding, geënt met een weinig van den inhoud van runderpensen gaf, terwijl oorspronkelijk de reacties negatief waren, na eenigen tijd bij 36° C. in een broedstoof te zijn geplaatst in het sediment, (verkregen door te centrifugeeren na toevoeging van alcohol), steeds zeer duidelijke tryptophaan en tyrosine reacties.

Betere groei en sterker reacties werden verkregen wanneer 10 c.c. van de versche pensvloeistof werd gemengd met 25 c.c. USCHINSKY voedingsoplossing.

Terwijl de reacties in het sediment steeds positief waren, vertoonde de bovenstaande vloeistof negatieve reacties.

Ten einde zeker te zijn, dat de tryptophaan- en tyrosinereacties niet aan andere indol- of phenolderivaten waren toe te schrijven, werd het sediment in enkele gevallen met verdunden alcohol opnieuw gecentrifugeerd en daarna nogmaals met aether (indol). De reacties van het sediment bleven even duidelijk. Ook werden de culturen zelf enkele malen met aether geschud. De aether gaf met het bovengenoemd aldehyd een negatieve indolreactie. Vrij tryptophaan, of andere vrije indolderivaten, noch vrije phenolachtige lichamen waren derhalve aanwezig. Men mag dus de positieve reacties aan het lichaamseiwit der bacteriën toeschrijven.

[1]) De gewone USCHINSKY-oplossing bevat K, Na, Ca, Mg, PO_4, Cl en SO_4; verder glycerine, ammoniumlactaat en asparaginezuur-natrium.

Bij overenting der cultures op nieuwe USCHINSKY-oplossingen konden flinke groei en na een paar dagen positieve tryptophaan- en tyrosinereacties van het sediment worden waargenomen.

Deze onderzoekingen toonen dus duidelijk aan, dat er in de pens van runderen bacteriën voorkomen, die in staat zijn tryptophaan en tyrosine met behulp van een aliphatische stikstofverbinding en met ammoniak op te bouwen. Bij geen enkele der zes onderzochte pensmassa's gelukte dit niet.

Wij nemen hier aan dat, wanneer bacterielichamen een phenolreactie (die van MILLON) vertoonen, daaruit de aanwezigheid van tyrosine volgt. Het doet er bij onze proeven verder niet toe of de tryptophaanreacties specifiek zijn. Zij behoeven slechts de aanwezigheid van een indolderivaat te bewijzen, zoolang wij tryptophaan als eenig indolderivaat in het eiwitmolecule aannemen [1]).

De proeven, waarbij asparagine (of wel asparaginezuur-natrium) door ureum vervangen werd, gaven eveneens positieve uitkomsten. De bacteriegroei was echter aanmerkelijk langzamer. Het ammoniumlactaat was bij deze proeven vervangen door kaliumlactaat, zoodat ureum de eenige stikstofbron was.

De tryptophaanreacties waren na 2 $\times$ 24 uren in den regel zwak in de troebele cultuurvloeistof en zeer duidelijk in het sediment, dat door centrifugeeren verkregen werd.

Wij voegden enkele malen tryptophaan aan de USCHINSKY-oplossing toe. In tegenstelling met de andere proeven vormde zich dan indol.

Opzettelijke toevoeging van indol werkte den bacteriegroei sterk tegen; bij 50 mgr. per 100 c.c. bleef zij geheel uit.

Of uit indol tryptophaan kan ontstaan, zooals LOGIE aanneemt, is uit de proeven niet af te leiden. Immers waar bij geringe indoltoevoeging een weinig bacterie-ontwikkeling plaats vond, kan het daarbij gevormde tryptophaan met behulp van ammoniak-stikstof of asparagine-stikstof zijn gevormd.

Bij vervanging van de glycerine en het melkzuur der Uschinsky-oplossing door glucose heeft een tryptophaan synthese plaats, die ongeveer even groot is als in de gewone Uschinsky-oplossing.

Bij proeven, onder nagenoeg anaerobe voorwaarden, was de groei minder goed dan op de boven aangegeven wijze. Een proef, waarbij lucht door de vloeistof werd gezogen, vertoonde geen krachtiger groei dan anders.

---

[1]) Waar gelatine de reacties van VOISENET en MILLON niet geeft en er wel proline en oxyproline in voorkomen, blijkt dus steeds hieruit, dat deze twee aminozuren de zooevengenoemde reacties niet geven.

De tot nu toe verkregen histidinereacties waren nog eenigszins twijfelachtig.

Herhaaldelijk werden microscopische praeparaten van de cultures gemaakt. Somtijds werden verschillende soorten naast elkander aangetroffen o. a. diplococcen, staafjesbacteriën; soms staphylococcen en streptococcen; in enkele gevallen bleek één soort zoo zeer te overheerschen, dat met moeite enkele andere bacteriën gevonden werden. Deze nagenoeg zuivere cultures bestonden niet altijd uit dezelfde bacteriën; soms waren het kleine ovoïde, soms staafvormige bacteriën.

Aangezien het bekend is dat zelfs verschillende stammen van eenzelfde soort zeer belangrijk kunnen verschillen ten aanzien van de scheikundige omzettingen welke zij veroorzaken, werd niet nagegaan of tusschen de soorten, die zich ontwikkelden en de uitkomsten der reacties verband bestond.

Volgens een benaderende quantitatieve bepaling in een cultuur, die 3 dagen oud was, was in het sediment van 100 c.c. aanwezig circa 3 mgr. tryptophaan, dus per Liter 30 mgr. of wel per 100 L. — aannemende een pensinhoud van 100 Liter — 3 gr.

Voor een mensch van 70 K.G. lichaamsgewicht wordt per dag aangenomen ongeveer $2\frac{1}{2}$—3 gram tryptophaan noodig te zijn. Neemt men voor een koe per zelfde gewicht evenveel aan dan zou dus een koe per dag circa 17,5—20 gr. vereischen. Op de voor melkproductie noodige hoeveelheid is hierbij niet gerekend. Aannemende, dat melk per Liter circa 750 mgr. tryptophaan bevat, zou het dier bij een melkgift van bijv. 12 Liter dus bovendien nog ongeveer 9 gr. tryptophaan moeten opnemen.

Voorzoover ons bekend werd tryptophaansynthese door bacteriën (B. coli en B. Friedländer) uit ammoniak en aliphatische stikstofverbindingen vroeger slechts eenmaal aangetoond n.l. door LOGIE [1]).

Uit de publicatie van BRAUN en CAHN—BRONNER [2]), die ons in handen kwam toen onze proeven nagenoeg gereed waren, is af te leiden, dat er ook bij hun proeven tryptophaansynthese moet zijn geweest: immers coli, parathyphus en FRIEDLÄNDER-bacteriën konden zij laten groeien wanneer als eenige stikstofbron ammoniakstikstof aanwezig was. Waar zij vermelden, dat onder streng anaerobe omstandigheden de ammoniak-assimilatie niet mogelijk is, ook niet na toevoer van meer energie, is het, — aannemende, dat hun bevinding algemeene geldigheid bezit —, de vraag of bij het herkauwproces

---

[1]) J. of Pathol. and Bact. Bd. 23, 224 (1919/1920).

[2]) Biochem. Zeitschrift Bd. 131, 272 (1922).

de luchttoetreding voor een eenigszins beteekenende synthese wel voldoende is.

Men mag uit den aard der zaak aannemen, dat overal waar micro-organismen zich met anorganische of aliphatische stikstofbronnen behelpen, deze organismen zelf daaruit de cyclische-aminozuren opbouwen. Men moet toch aannemen, dat in deze organismen steeds eiwit voorkomt, waarin deze aminozuren aanwezig zijn.

In hoeverre de in de pens gevormde aminozuren voor de stofwisseling van de herkauwers van waarde zijn, zal door voederproeven zijn uit te maken. Daarbij zal ook moeten blijken of 't eventueel in de vóórmagen gevormde bacterie-eiwit geresorbeerd wordt.

Opgemerkt zij, dat wij in de versche troebele pensvloeistof (na verwijdering van de vaste stoffen) nimmer tryptophaan (of tyrosine) konden aantoonen en dat dit na kweeken gedurende enkele dagen in de broedstoof, hetzij aeroob of anaeroob, evenmin gelukte.

Onvermeld mag intusschen niet blijven, dat de reacties in een vloeistof als het pensvocht belangrijk minder gevoelig zijn dan in ongekleurde oplossingen. Eerst wanneer per 100 c.c. penssap 7 mgr. tryptophaan in den vorm van eiwit (bloedplasma) was toegevoegd werd een volkomen duidelijk tryptophaan-reactie waargenomen.

Nochthans pleit het zooeven bedoelde verschijnsel niet voor een krachtige tryptophaanvorming in de pens, temeer waar penssap gemengd met Uschinsky-oplossing (10 : 25) bij het inzetten negatieve reacties geeft, doch na 2 $\times$ 24 uur zeer duidelijk reacties vertoont.

Door deze proeven is aangetoond:

1°. dat verschillende bacteriën, die in de pens van runderen voorkomen, uit ammoniakstikstof plus asparagine- (of asparaginezuur-) stikstof en ook uit ureum als stikstofbron de aminozuren tryptophaan en tyrosine kunnen opbouwen;

2°. dat deze bacteriën in de voedingsoplossing van Uschinsky hoeveelheden tryptophaan kunnen vormen, welke voor de voeding der runderen van beteekenis kunnen zijn; echter is het onzeker of deze synthese in de pens even krachtig geschiedt.

Bacteriologie. — P. C. Flu (correspondent der Afdeeling): „*De bacteriophaag en de zelfreiniging van water*".

Hankin [1]) constateerde in 1896, dat het water van verschillende indische rivieren o.a. de Yumna en de Ganges in staat is om choleravibrionen snel te vernietigen. Hij was geneigd deze eigenschap van het water toe te schrijven aan een vluchtige stof, welke in het water van genoemde rivieren zou voorkomen.

Latere onderzoekers hebben aangetoond, dat alle zgn. oppervlaktewateren de eigenschap hebben om microben en meer in het bijzonder pathogene kiemen, welke erin geraken, meer of minder snel, afhankelijk van den aard van het water en van de temperatuur der omgeving, op te ruimen.

Emmerich, die dit verschijnsel, de zgn. zelfreiniging van water bestudeerde, meende aan de protozoën (Rhizopoden, Flagellaten en Ciliaten), welke in elk oppervlaktewater voorkomen, de rol van opruimers der in het water geraakte pathogene kiemen te moeten toekennen, eene opvatting, die door vrijwel alle onderzoekers die het verschijnsel der zelfreiniging van water bestudeerden, wordt gedeeld.

d'Hérelle citeert in zijn werk „Le bactériophage son rôle dans l'immunité" het door Hankin waargenomen verschijnsel en het lijkt hem aan geen twijfel onderhevig, dat dit in werkelijkheid niets anders is als de werking van een in het water aanwezigen bacteriophaag.

Indien men bedenkt, dat bacteriophagen bij een temperatuur boven 75° C. worden onwerkzaam gemaakt en Hankin water in een gesloten vat (toegesmolten glazen buis) gedurende een half uur tot 115° C. kon verhitten zonder dat dit zijn bactericiede vermogen verloor, terwijl verhitting van het water gedurende eenzelfden tijd bij dezelfde temperatuur maar in een open vat het bactericiede vermogen wel deed verloren gaan, dan zal men moeilijk met d'Hérelle's opvatting kunnen medegaan, al moet tegelijk worden erkend, dat protozoënwerking evenmin het verschijnsel van Hankin kan verklaren.

Toch kan niet worden ontkend, dat men na de belangrijke ontdekking van d'Hérelle en nadat het gelukt is bacteriophagen tegen verschillende kiemen in allerlei oppervlaktewateren, in zeewater en zelfs in het vocht uit septictanks en van oxydatie bedden aan te

[1]) Annales de l'Instituut Pasteur Vol. X pag. 175 en 511.

toonen, bij de verklaring van het verschijnsel der zelfreiniging, met den bacteriophaag rekening moet houden.

Mocht een speciaal hierop gericht onderzoek aan het licht brengen, dat de bacteriophagen bij het zelfreinigingsproces een grootere rol spelen dan men thans aanneemt, dan zouden toch niet alleen onze opvattingen en inzichten omtrent de zelfreiniging van water, alsook die van de werking van zandfilters en oxydatiebedden moeten worden herzien en gewijzigd, maar zouden wellicht wijde perspectieven voor de biologische reiniging van rioolvocht worden geopend.

Daar evenals vele anderen, ook ik bij mijne onderzoekingen in Indië overtuigd was geworden van de belangrijke rol door protozoën bij de opruiming van microörganismen uit oppervlaktewater gespeeld, leek het mij niet zonder belang om na te gaan:

a. Of in oppervlaktewater bv. dat in en om Leiden, bacteriophaag kon worden aangetoond en of de zelfreiniging van dat water eenig verband hield met eventueel er in aan te treffen bacteriophagen.

b. Of in oppervlaktewater, dat men opzettelijk en sterk met pathogene microörganismen verontreinigt en gelegenheid geeft zich te reinigen, bacteriophagen tegenover de opgeruimde kiemen zijn aan te treffen.

c. De invloed van stoffen, welke de protozoën dooden, maar de bacteriophagen niet beschadigen, op de reiniging.

d. Of wellicht de combinatie protozoën-bacteriophaag het proces der zelfreiniging bespoedigt.

Hiertoe werden de volgende proeven verricht:

Op 2 Juni worden van Singel-, Kanaal-, Galgen-, Rijn- en Vlietwater, zoowel als van het water uit het Rapenburg, telkens 100 ccm. gemengd met 10 ccm. van een geconcentreerde bouillon. Het mengsel komt gedurende 24 uur bij 37° C. en wordt daarna eerst door infusoriënaarde en later door een kaars gefiltreerd. Het filtraat wordt in hoeveelheden van 0,5; 0,2; 0,1 en 0,05 ccm. met bouillon gemengd, die daarna met Flexnercultuur van 18 uur ond wordt geïnfecteerd. Van den aldus geprepareerden bouillon wordt op agarbuisjes ter onderzoek op bacteriophaag uitgestreken. Na een broedtijd van bouillon en agarbuisjes, gedurende vier en twintig uur bij 37° C. wordt afgelezen.

Het resultaat is, dat uit de onderzochte watermassa s, bacteriophagen kunnen worden geïsoleerd, die vnl. tegenover Flexner actief zijn maar ook op andere darmbacteriën eene werking vertoonen.

Zoo lossen de geïsoleerde bacteriophagen al de Flexner, IJ en Shiga Kruse stammen onzer verzameling op.

Zij hebben voorts eene werking op bacterium faecalis alcaligenes,

op een proteus en een proteus X 19, maar werken niet in op Typhus, Paratyphus A en B of Enteritides Gärtner en ook niet op twee colistammen onzer verzameling.

Ook op choleravibrionen waren de bacteriophagen zonder de minste werking.

Dit resultaat was te verwachten. Het is toch bekend, dat men uit de ontlasting van kippen en paarden heel gemakkelijk een bijna steeds krachtig werkend bacteriophaag tegenover dysenteriebacteriën kan isoleeren en het oppervlaktewater in en om Leiden wordt op groote schaal dagelijks met de ontlasting van tal van levende wezens, ook met die van paarden en kippen verontreinigd.

In elk geval leert dit onderzoek, dat er in het oppervlaktewater uit Leiden bacteriophaag voorkomt.

Op 2 Juni worden van Singel-, Kanaal- en Rijnwater telkens hoeveelheden van 5 L. geïnfecteerd met twee lussen cholera cultuur van 24 uur oud. Het geïnfecteerde water wordt in groote glazen reservoirs en bij diffuus daglicht bij kamertemperatuur (15° C.) geplaatst.

Op 21 Juni zijn bij onderzoek van 2 maal 25 ccm. water in geen der watermonsters choleravibrionen te vinden.

Van elk monster wordt 25 ccm. op cholerabacteriophagen onderzocht en wel door het water te mengen met een tiende van het volumen aan geconcentreerden bouillon en het mengsel te infecteeren met een lus 18 uur oude choleracultuur.

Na een broedtijd van 24 uur bij 37° C. wordt op de gewone manier op bacteriophaag tegenover choleravibrionen onderzocht. Het resultaat is geheel negatief.

Op 24 Juni wordt elk van drie kolven gevuld met 0,5 L. Rijnwater, waarin zooals het onderzoek leerde, bacteriophaag tegen dysenteriebacteriën aanwezig was.

Kolf I wordt geïnfecteerd met de geheele cultuurlaag van een schuine agarbuis cholera: kolf twee op dezelfde manier met typhus en kolf drie met Shiga Kruse bacillen.

De inhoud van alle drie kolven is hierna zeer troebel, en ze komen bij kamertemperatuur en bij diffuus daglicht.

Op 5 Juli is de inhoud van alle drie kolven helder geworden en wordt hun inhoud op de gewone manier op bacteriophaag onderzocht. In alle kolven vindt men den bacteriophaag antidysenteriae, die reeds voor het begin van de proef in het water aanwezig was,

maar in de kolf met typhus vindt men geen bacteriophaag antityphus, evenmin als een bacteriophaag anticholera in de kolf die met cholera was geinfecteerd.

De kolf geinfecteerd met Shiga werd niet eerder helder dan de met typhus en cholera geinfecteerden, wat men toch zou moeten verwachten, indien eene werking der protozoën door den in het water aanwezigen bacteriophaag tegen dysenterie was ondersteund.

In alle kolven nam reeds twee dagen na de infectie met de bacteriënmassa het aantal protozoën toe. Hun aantal was een dag vóór het helder worden van den inhoud der kolven het grootst, terwijl na het helder worden het aantal protozoën afnam en enkele in cysten werden veranderd.

In de kolven waaruit de typhusbacteriën en choleravibrionen waren verdwenen, werd wederom een even groote hoeveelheid cultuur als bij het begin der proef gebracht en toen na ongeveer tien dagen de inhoud der kolven helder was geworden, werd hetzelfde nog twee maal herhaald.

Na elke nieuwe infectie nam, evenals bij den eersten keer, het aantal protozoën toe, bereikte kort voor het helder worden het maximum, om na het helder worden van de vloeistof weer te dalen. Steeds zag men een deel der protozoën zich in cysten veranderen.

Nadat de inhoud van de kolven na de vierde infectie weer geheel helder was geworden werd wederom op bacteriophaag tegen typhus abdominalis en choleravibrionen, maar met absoluut negatief resultaat, onderzocht.

Deze proeven leeren dus, dat groote hoeveelheden typhus-bacteriën en choleravibrionen buiten de aanwezigheid van bacteriophagen om, uit water, waarin zij geraken of waarin men ze opzettelijk brengt, kunnen verdwijnen. Zelfs in water waarin een bacteriophaag tegen dysenterie-bacteriën aanwezig is, verdwijnen dysenterie-bacillen niet sneller dan andere bacteriën, waartegen geen bacteriophaag aanwezig is.

Toch was het van belang meer speciaal den invloed van het al of niet aanwezig zijn van bacteriophaag anti-shiga op de snelheid waarmee dysenterie-bacillen uit water verdwijnen, na te gaan.

Hiertoe werden twee reeksen van proeven genomen.

In de eerste reeks werd het lot van dysenterie-bacteriën in ongefiltreerd, met dat van dezelfde bacillen in gefiltreerd water, vergeleken.

Protozoën kunnen een filter, dat bacteriëndicht is, niet passeeren, terwijl de bacteriophaag door zulke filters wordt doorgelaten.

In de tweede reeks werd de reinigende werking van al dan niet met KCN gemengd bacteriophaaghoudend water met elkaar vergeleken.

De resultaten dezer proeven, die verschillende malen met hetzelfde resultaat werden herhaald, worden hieronder vermeld.

Vlietwater, dat bacteriophaaghoudend is, wordt voor het onderzoek gebruikt. Een deel van het water wordt door een Berkefeldfilter gefiltreerd. Een contrôleonderzoek toont aan, dat dit water vrij is van bacteriën en protozoën.

Een deel van het gefiltreerde, zoowel als van het ongefiltreerde water wordt met nog een hoeveelheid sterk werkend bacteriophaag geinfecteerd (0,2 ccm. op 10 ccm. vloeistof. De bacteriophaag werkte nog in de verdunning van 10^{-10}). De toevoeging van bacteriophaag geschiedde om een eventueelen invloed van bacteriophagen nog duidelijker te demonstreeren dan de spontaan in vlietwater aan te treffen bacteriophagen dat zouden kunnen doen.

De verdere inrichting der proef alsook een overzicht der bereikte resultaten wordt door het hieronder afgedrukt staatje verduidelijkt.

Inhoud van het buisje.	Begin van de proef.	Na hoeveel maal 24 uur helder.
…efiltreerd Vlietwater 5 c c + Flexner	23,9, '22	Na 12 × 24 uur alle nog troebel, na een hierop volgend verblijf van nog 4 × 24 uur bij 28° C. blijven alle troebel.
„ „ „ + Shiga Kruse	„ „	
„ „ „ + K. B. [1]	„ „	
„ „ „ + Flexner + Bacteriophaag = Bact. 0,1	„ „	
„ „ „ + Shiga + Bact. 0,1	„ „	
„ „ „ + K. B. + Bact. 0,1	„ „	
…ngefiltreerd Vlietwater 5 cc + Flexner	„ „	4 × 24 uur helder.
„ „ „ + Shiga Kruse	„ „	10 × 24 „ „
„ „ „ + K. B.	„ „	6 × 24 „ „
„ „ „ + Flexner + 0,1 Bact.	„ „	6 × 24 „ „
„ „ „ + Shiga + 0,1 Bact.	„ „	9 × 24 „ „
„ „ „ + K. B. + 0,1 Bact.	„ „	6 × 24 „ „

De proeven van de tweede serie werden als volgt verricht: van twee kolven, elk met 0.5 L. bacteriophaaghoudend vlietwater wordt de inhoud met een zóó groote hoeveelheid Flexnercultuur geïnfecteerd, tot de inhoud goed troebel is.

Bij de vloeistof in een der kolven voegt men 20 mgr. KCN en sluit deze kolf met een caoutchoustop af. Beide kolven komen bij kamertemperatuur en bij diffuus daglicht.

[1]) K. B. is een Flexnerstam welke resistent is tegen elke bacteriophaagwerking.

Na acht dagen is de inhoud van de kolf zonder KCN geheel helder geworden, terwijl de kolf met KCN nog een troebele vloeistof bevat.

Men vindt in de kolf met de heldere vloeistof een groot aantal protozoën welke in de andere ontbreken.

Op den elfden dag der proef begint de inhoud van de kolf met KCN eveneens helder te worden en treft men er protozoën aan. Na twee weken hebben beide kolven een helderen inhoud.

De verklaring van het verschijnsel in de kolf met KCN waargenomen, is deze, dat bij het begin van de proef het KCN de vegetatieve vormen van de protozoën doodt en deze dus verhindert de in het water aanwezige kiemen op te ruimen. De cysten der protozoën worden door KCN niet gedood. Na een week is zooveel van het KCN (door eventueel zich afspelende chemische processen) ontleed, dat de cysten weer tot vegetatieve protozoën uitgroeien, welke de in het water aanwezige Flexnerbacillen opvreten.

Overzien wij de uitkomsten der proeven, dan blijkt, dat de beteekenis van den bacteriophaag voor de zelfreiniging van water zeker een geringe is. Door mij kon zelfs niet den geringsten invloed worden aangetoond.

De reiniging komt tot stand bij het ontbreken van den bacteriophaag, terwijl de aanwezigheid van bacteriophaag de reiniging niet sneller of vollediger doet verloopen.

De proeven leveren wederom overtuigende bewijzen voor de belangrijke rol door protozoën bij de zelfreiniging van water gespeeld. Schakelt men de protozoën uit, dan wordt onder omstandigheden zooals men die in het laboratorium scheppen kan, ook al voegt men aan het water bacteriophaag toe, de zelfreiniging van het water opgeheven.

Laboratorium voor Tropische Hygiëne der Rijksuniversiteit te Leiden.

Bij de rondvraag worden voor de boekerij de volgende boekwerken ten geschenke aangeboden:

1°. Door den Heer P. ZEEMAN, namens den Heer A. SMITS, een exemplaar van diens werk: "*The theory of allotropy*".

2°. Door den Heer H. R. KRUYT een exemplaar van de dissertatie van den Heer J. E. M. VAN DER MADE: „*Over het cerihydroxyd-sol*".

3°. Door den Heer E. COHEN een exemplaar van de „*Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie*". Vol. IV, deuxième Partie.

4°. Door den Heer L. BOLK een exemplaar van de dissertatie van den Heer H. J. T. BYLMER: "*Anthropological results of the Dutch Scientific Central New-Guinea expedition A°.* 1920 *followed by an essay on the anthropology of the Papuans*".

5°. Door den Heer P. C. FLU een exemplaar van diens geschrift: „*Onderzoekingen over de werking van een langzaam filtreerend zandfilter in de Tropen*".

6°. Door den Heer H. ZWAARDEMAKER: „*Onderzoekingen gedaan in het Physiologisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht*". Zesde reeks, deel III.

De Vergadering wordt gesloten.

REGISTER.